



TITLE:

カロテノイド結合ポルフィリンの  
合成と物性に関する研究(  
Dissertation\_全文)

AUTHOR(S):

山田, 容子

---

CITATION:

山田, 容子. カロテノイド結合ポルフィリンの合成と物性に関する研究.  
京都大学, 1992, 博士(理学)

ISSUE DATE:

1992-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3088568>

RIGHT:

②

学位申請論文

カロテノイド結合ポルフィリンの  
合成と物性に関する研究

1992

京都大学 理学部

山田 容子

## 目次

1、 序	1
2、 合成	
2.1    パラフェニレンで架橋したカロテノイド結合ポルフィリン( <b>C-H<sub>2</sub>P(14B)</b> , <b>C-ZnP(14B)</b> )の合成	7
2.2    その他のスペーサーを持つカロテノイド結合ポルフィリンの合成	11
2.3    カロテノイドーポルフィリンーピロメリットイミド化合物( <b>C-H<sub>2</sub>P-Im</b> , <b>C-ZnP-Im</b> )の合成	19
2.4    アミドで架橋したカロテノイド結合ポルフィリンの合成	19
3、 カロテノイド結合ポルフィリンの物性	
3.1 <sup>1</sup> H-NMRスペクトル	23
3.2    可視紫外吸収スペクトルと蛍光スペクトル	23
3.3    エネルギーレベルの見積り	31
4、 カロテノイド結合ポルフィリンの分子内エネルギー移動と電子移動	
4.1 <b>C-ZnP</b>	
1) <b>C-ZnP(14B)</b>	33
2) <b>C-ZnP</b> の蛍光の分子内消光	35
3) <b>C-ZnP(P1)</b>	38
4.2 <b>C-H<sub>2</sub>P</b>	
1) <b>C-H<sub>2</sub>P(14B)</b>	41
2) <b>C-H<sub>2</sub>P</b> の蛍光の分子内消光	44
3) <b>C-H<sub>2</sub>P(P1)</b>	44
5、 カロテノイドーポルフィリンーピロメリットイミド化合物の分子内光励起 電子移動反応	
5.1 <b>C-H<sub>2</sub>P-Im</b>	48
5.2 <b>C-ZnP-Im</b>	53

6、 結論	54
7、 実験	
7.1 一般的事項	56
7.2 各スパーサーの臭素化化合物(22a-j)の合成	58
7.3 カロテノイドの結合した芳香族アルデヒドの合成	70
7.4 カロテノイド結合ポルフィリンの合成	78
7.5 カロテノイドーポルフィリンーピロメリットイミド化合物の合成	85
7.6 アミドで架橋したカロテノイド結合ポルフィリンの合成	87
8、 参考文献	91
9、 謝辞	93

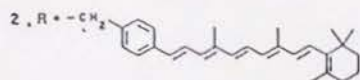
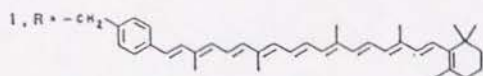
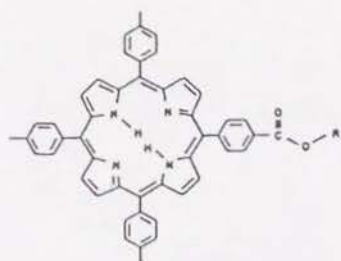


## 1、序

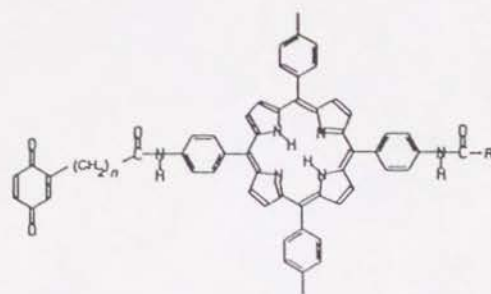
地球上には、構造がわかっているものだけで、600種以上のカロテノイドが知られている。このカロテノイド類は、その構造からも予想されるように、光合成、視覚など、光が関与している生体反応で、欠くことができない重要な役割をはたしている。

光合成においては主として2つの機能、すなわち、アンテナ機能と光保護機能を担っている。前者は、吸収した太陽エネルギーを、一重項励起エネルギー移動により非常に効率良くクロロフィル類に移すものである。カロテノイド類の吸収波長領域は、主にクロロフィル類の吸収が弱い450-550nmにあり、クロロフィル類だけでは利用することのできない波長領域の太陽エネルギーを吸収することができる。このようにしてカロテノイドにより吸収された光エネルギーは、効率の良い励起エネルギー移動によりクロロフィルへと運搬され、光合成に利用される。これがカロテノイドのアンテナ機能である。後者は、三重項クロロフィル類をカロテノイドが消光し一重項酸素等の活性酸素が生成するのを防ぎ、生体を守る機能である。三重項励起クロロフィルは、光合成器官が光にさらされた場合に生成することが知られているが、いったん三重項励起クロロフィルが生成すると、一重項酸素を発生させ、これが生体膜やペプチドを酸化的に損傷する。カロテノイドはクロロフィルの近傍に存在し、三重項励起クロロフィルをすみやかに失活することが知られている。また一部のカロテノイド類はその三重項励起エネルギーが低く、一重項酸素も失活させる能力があり、この点でも大きな光保護機能を果たしている。

近年、X線結晶構造解析により光合成バクテリアの光合成反応中心の構造が明らかにされた<sup>1)</sup>。光合成色素は、蛋白質中に特定の位置、配向、距離で埋め込まれ、高効率電荷分離を達成している。この際、色素間の距離や配向だけでなく、周りのアミノ酸残基との水素結合や、芳香族アミノ酸残基との $\pi-\pi$ 相互作用等が反応中心における電子移動過程の重要な因子になっていると考えられている。



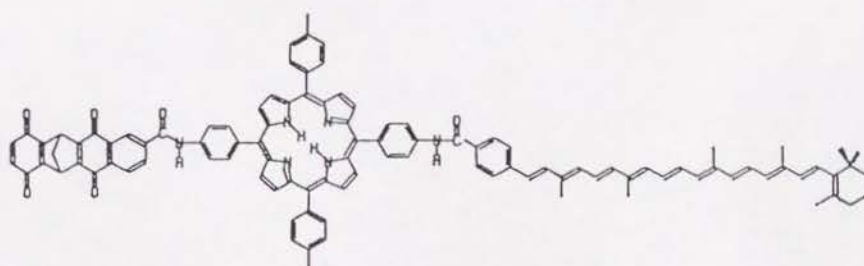
D. Gust et. al., 1980<sup>3)</sup>



3  $n=1$       5  $n=3$   
4  $n=2$       6  $n=4$

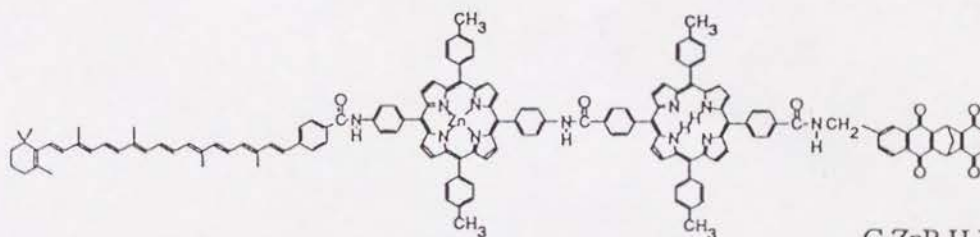
C-H<sub>2</sub>P-Q

D. Gust et. al., 1989<sup>3)</sup>



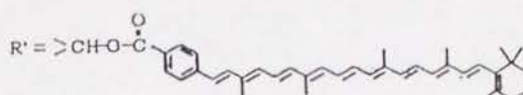
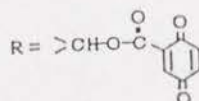
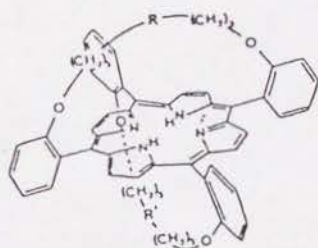
C-H<sub>2</sub>P-QA-QB

D. Gust et. al., 1989<sup>3)</sup>

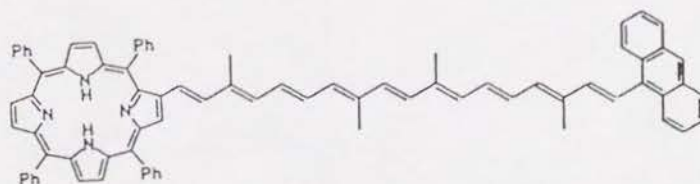


C-ZnP-H<sub>2</sub>P-QA-QB

D. Gust et. al., 1990<sup>3)</sup>



M. Momenteau et. al., 1989<sup>4)</sup>



F. Effenberger et. al., 1988<sup>4)</sup>



*Rb. Sphaeroides* 2.4.1では、15-シス型のカロテノイドがM鎖のバクテリオクロロフィルモノマーの近傍に存在しており<sup>2)</sup>、反応中心の保護などの役割を果たしていると考えられているが、その全貌は明らかではない。また緑色植物のアンテナ複合体では、その構造は解明されていないものの、蛋白質中にクロロフィル類やカロテノイド類が一定の割合で埋め込まれていること、まわりの蛋白質との相互作用により吸収波長がシフトしたり、数ピコから数百フェムト秒で、色素間のエネルギー移動が起こっていること等が、明らかになってきている。

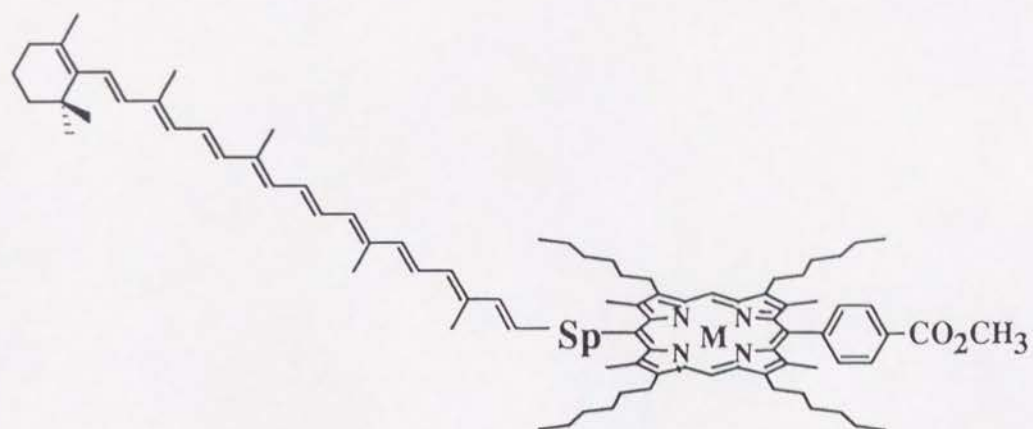
カロテノイドとクロロフィル類との相互作用のメカニズムに関する研究は、現在盛んに行われている。有機化学の立場からは、すでにいくつかの研究室で、モデル化合物としてのカロテノイド結合ポルフィリンの合成例が報告されている。ここには、その代表的なものを挙げてある<sup>3)4)</sup>。

とくに、Gust, Mooreらは、1980年に、エステル結合を介してポルフィリンとカロテノイドを結合した化合物を報告し、カロテノイドからポルフィリンへの一重項エネルギー移動には両者の距離が重要であることを、吸収スペクトルと蛍光励起スペクトルの比較により明らかにした。エステル結合の代わりに、エーテルやアミド結合を介して両者を結合した化合物も合成し、光合成反応中心のモデルとして、ポルフィリンからカロテノイドへの三重項励起エネルギー移動についても検討している。また、長寿命の電荷分離状態を達成する反応中心のモデル化合物の構築をめざし、図に示したように、分子内に電子受容体であるキノンを持つカロテノイドーポルフィリンーキノン(C-H<sub>2</sub>P-Q)の3元系分子や、4元系モデル(C-H<sub>2</sub>P-QA-QB)、5元系モデル(C-ZnP-H<sub>2</sub>P-QA-QB)の合成にも成功している。C-ZnP-H<sub>2</sub>P-QA-QBでは、クロロホルム中で0.83という高い量子収率で、電荷分離状態C<sup>+</sup>-ZnP-H<sub>2</sub>P-QA-QB<sup>-</sup>を達成し、その寿命は55  $\mu$ sに至ると報告している。

申請者は、エステル、エーテル、アミド結合よりも自由度が低く、両者の距離、配向を、いっそう固定できるような、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、スピロ化合物等のスペーサーを用いたカロテノイド結合ポルフィリン(C-H<sub>2</sub>P)、およびその亜鉛錯体(C-ZnP)を合成し、カロテノイドとポルフィリンの分子内で

の相互作用について詳しく検討した。特に、今まで明らかにされていなかった、カロテノイドによるポルフィリンの励起一重項状態の分子内蛍光消光のメカニズムについて、ピコ秒時間分解過渡吸収スペクトルと、蛍光寿命の測定により明らかにした。また、電子受容体として分子内にピロメリットイミドを持つ、カロテノイドーポルフィリンーイミド化合物(**C-H<sub>2</sub>P-Im**, **C-ZnP-Im**)を合成した<sup>5)</sup>。これらの分子では、ピロメリットイミドのアニオンラジカルは715nmに、カロテノイドのカチオンラジカルは980nmにそれぞれ特徴的な強い吸収を持つため、電荷分離状態の良いプローブになる<sup>6)</sup>。このことを利用して、ピコ秒時間領域の光励起分子内電子移動反応について検討した。

本研究で用いたモデル化合物を図1に示す。カロテノイドとポルフィリンを結ぶスペーサー(**Sp**)を11種使用した。それらスペーサーの略記を構造式と共に示した。1,4-フェニレン基(**14B**)をスペーサーとして用いてカロテノイドとポルフィリンを架橋した場合は、フリーベースポルフィリンに対して**C-H<sub>2</sub>P(14B)**、亜鉛ポルフィリンに対して**C-ZnP(14B)**の様に記す。また、分子内にピロメリットイミドを有する場合は、同様に、**C-H<sub>2</sub>P-Im(14B)**、**C-ZnP-Im(14B)**の様に記す(図2)。



M=H<sub>2</sub>, Zn

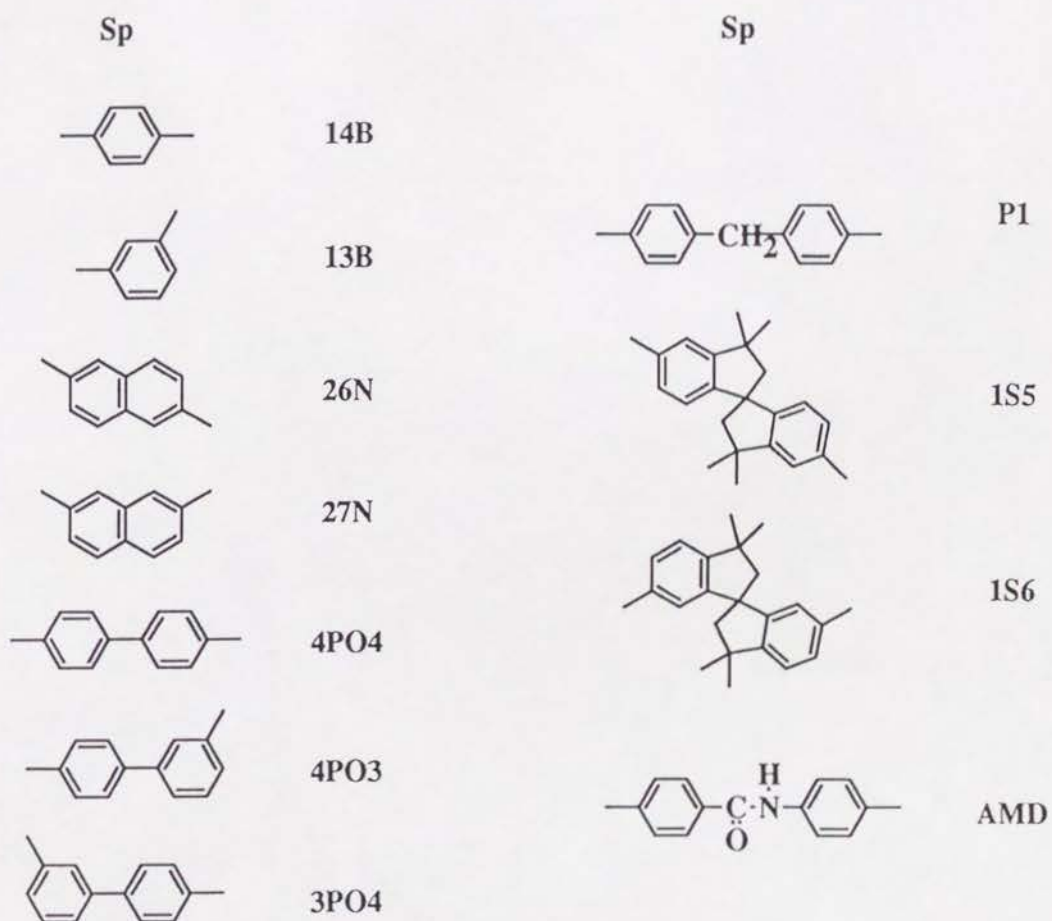
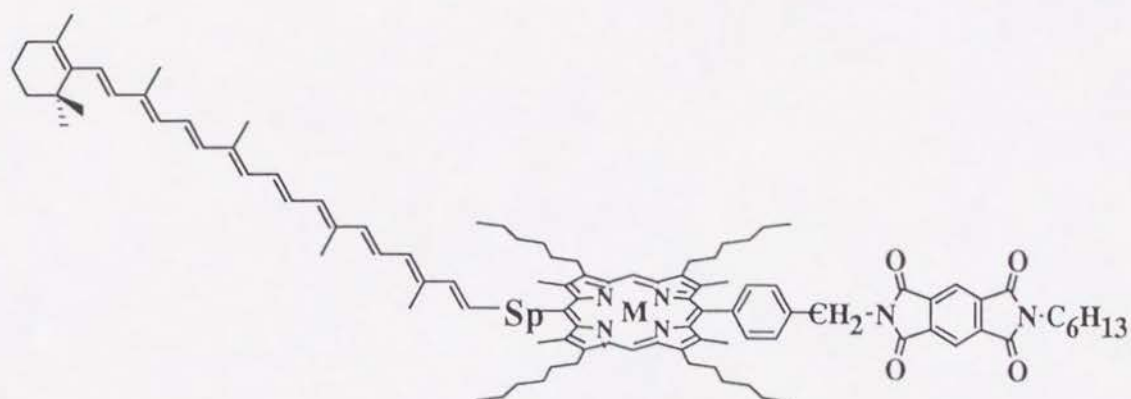

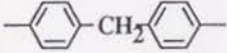
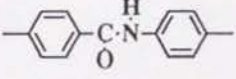


図1 カロテノイド結合ポルフィリン (C-H<sub>2</sub>P, C-ZnP)





Sp	M	
	H <sub>2</sub>	C-H <sub>2</sub> P-Im(14B)
	Zn	C-ZnP-Im(14B)
	H <sub>2</sub>	C-H <sub>2</sub> P-Im(P1)
	Zn	C-ZnP-Im(P1)
	H <sub>2</sub>	C-H <sub>2</sub> P-Im(AMD)
	Zn	C-ZnP-Im(AMD)

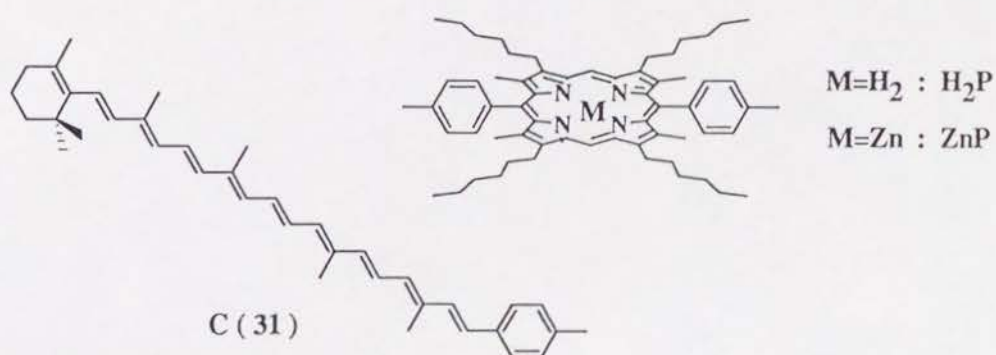


図2 カロテノイドーポルフィリンーピロメリットイミド(C-H<sub>2</sub>P-Im, C-ZnP-Im) 化合物と参照化合物

## 2、合成

芳香族化合物で架橋したカロテノイド結合ポルフィリンは非常に不安定であるため、種々の測定を行う直前に新鮮なサンプルを合成する必要がある。そこで申請者らは、カロテノイドに共役した芳香族アルデヒド(25)を前もって合成し、測定の数日前に、bis(3-hexyl-4-methyl-2-pyrrolyl)methane(26)、4-methoxycarbonylbenzaldehyde(27)と、酸触媒下で縮合してカロテノイド結合ポルフィリンを合成し<sup>7)</sup>、ただちに種々の測定を行った。

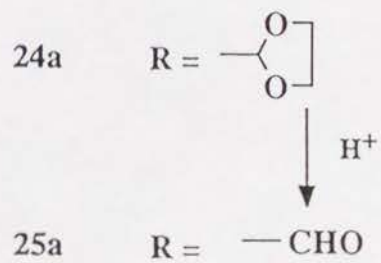
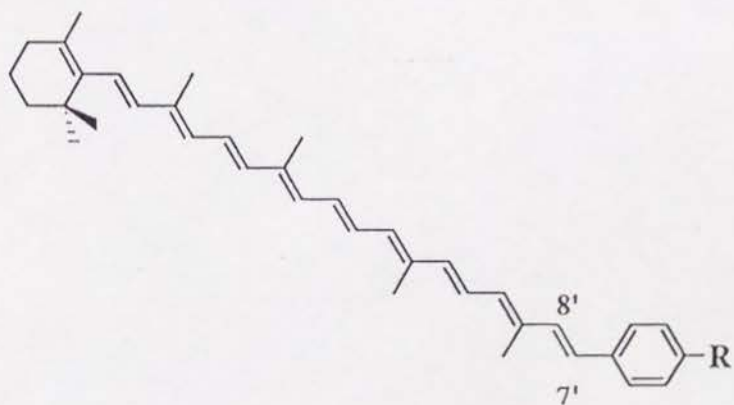
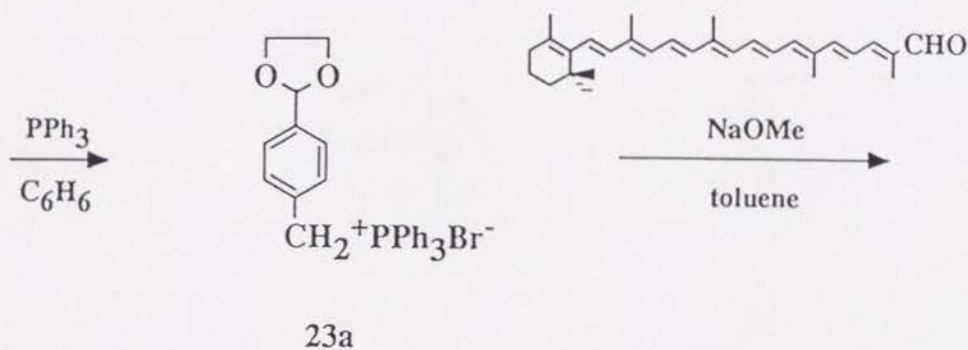
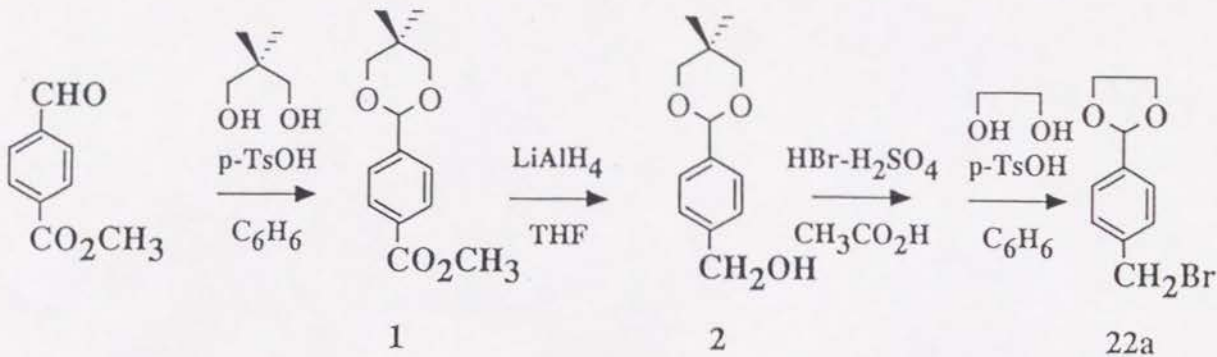
カロテノイド化合物の合成実験は、すべて、アルゴン気流下、遮光して行ない、合成した化合物は液体窒素中で保存した。カロテノイド化合物(25)は、この条件下で半年以上安定であるが、カロテノイド結合ポルフィリン(C-ZnP、及びC-H<sub>2</sub>P)はこの条件下でも数日から2、3週間程度しか保存できない。どのような化合物に変化していくかについては詳しく検討していないが、カロテノイドに特徴的な吸収スペクトルに変化が見られ、変性の程度を知ることができる。また、質量スペクトルの測定の際、サンプルを調整した直後に測定したスペクトルと、室温で半日、遮光して放置した後に測定したスペクトルを比較すると、後者には、+18、すなわちH<sub>2</sub>Oが付加したピークが顕著に見られ、カロテノイドのポリエン鎖に水が付加するのではないかと考えられる。

### 2.1 パラフェニレンで架橋したカロテノイド結合ポルフィリン (C-ZnP(14B)、C-H<sub>2</sub>P(14B))の合成

まず、パラフェニレンで架橋したカロテノイド結合ポルフィリン(C-ZnP(14B)、C-H<sub>2</sub>P(14B))の合成について説明する(Scheme 1, 及び 2)。

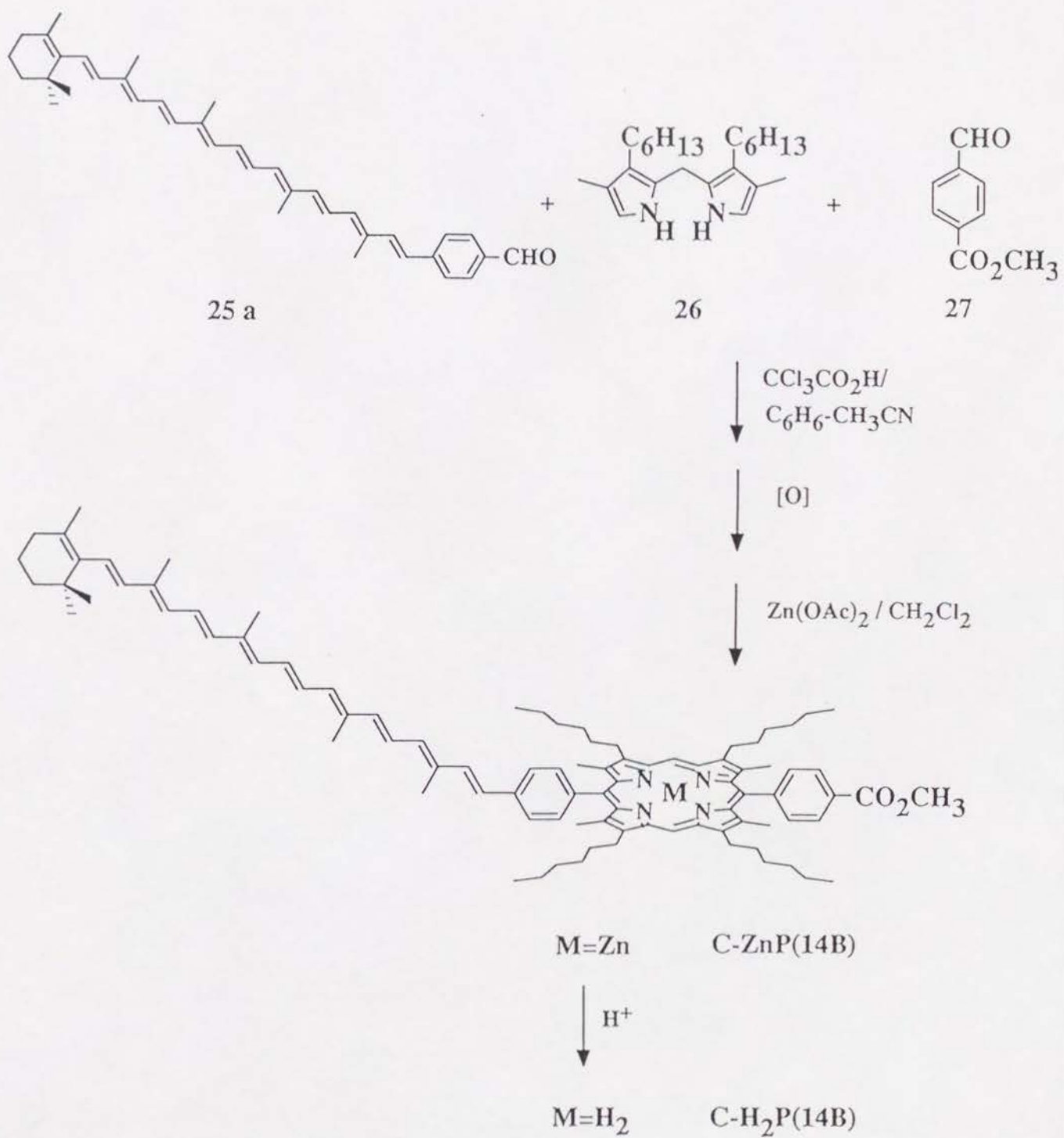
4-(2,5-Dioxacyclopentyl)-benzyl bromide (22a)は次のように合成した。4-Methoxycarbonylbenzaldehydeのホルミル基を、2,2-dimethyl-1,3-propandiolでアセタール保護し(1, 100%)、メトキシカルボニル基を水素化リチウムアルミニウム(LiAlH<sub>4</sub>)でヒドロキシメチル基に還元し(2, 90%)、さらにH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-HBrでプロモメチル基に変換した。臭素化と同時に脱保護されたホルミル基をethylene glycolで再び保護した(Scheme 1,

Scheme 1





Scheme 2



22a, 2 step, 100%)。

22aと1当量のtriphenylphosphine(PPh<sub>3</sub>)から、乾燥したエーテル中でホスホニウム塩(23a)を得た(53%)。23aを、Gustらの方法にしたがって、乾燥トルエン中、5当量のNaOMeでホスホニウムイリドに変換した後、8'-apo-β-carotenalを加えて14時間加熱還流すると、62%の収率でカロテノイド化合物24aが得られた<sup>3b)</sup>。THF中、1N HClでホルミル基のアセタール保護を脱保護すると、アルデヒド25aが得られた(47%)。

トランス型二重結合をなす炭素原子に結合した2つのプロトンは、一般に14～16Hzの結合定数を示す。24aでは、芳香環に隣接する、新しく生じた二重結合の2つのプロトン(7', 8')同士の結合定数が15.8Hzを示していることから、このWittig反応では選択的にトランス体のみが得られてくることが、NMRスペクトルより確認された。

カロテノイド結合亜鉛ポルフィリンC-ZnP(14B)は、次のように合成した。通常、芳香族アルデヒドとジピリルメタンから5,15-ジアリールオクタアルキルポルフィリンを合成する反応では、溶媒としてアセトニトリル(CH<sub>3</sub>CN)が最も良い結果を与えるが<sup>7d)</sup>、ここでは、カロテノイドの溶解性の高い、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>CN(3:7)の混合溶媒中で反応を行なった。カロテノイド化合物(25a)、5,5'-ジピリルメタン(26)<sup>8)</sup>、4-methoxycarbonylbenzaldehyde(27)を1:5:4の割合で上の混合溶媒に溶解させ、trichloroacetic acidの酸触媒下、室温で縮合させた。さらにp-chloranilを加えて酸化した後、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中、zinc acetateで亜鉛錯体(C-ZnP(14B))にし、シリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィーで単離精製した(Scheme 2)。溶出液には、微量のMeOHを除去したCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を用いた。CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOHから再結晶を行なった。収率は、25aに対し81%であった。

フリーベース体(C-H<sub>2</sub>P(14B))は、C-ZnP(14B)をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に溶かし、1N HCl水溶液を加え、分液ろうとで数回振とうすることにより得られた。C-ZnP(14B)と同様、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-MeOHから再結晶した。C-ZnP(14B)からC-H<sub>2</sub>P(14B)への変換は、定量的であった。

## 2.2 その他のスパーサーを持つカロテノイド結合ポルフィリンの合成

各スパーサーのアリルブロマイド(**22b-j**)は次のように合成した。

**22b** (13B) Isophthalaldehydeを0.5当量の $\text{NaBH}_4$ で還元してモノアルコールとし、再結晶により精製した(**3**, 66%)<sup>9)</sup>。ホルミル基を2,2-dimethyl-1,3-propandiolで保護した後(**21b**)、 $\text{PPh}_3$ と $\text{CBr}_4$ でヒドロキシル基を臭素化した(Scheme 3, **22b** 100%)。

**22c** (26N) Dimethyl 2,6-naphthalenedicarboxylate を1当量の $\text{LiAlH}_4$ で還元し、モノアルコール**4**を得た(Scheme 3, 25%)。Pyridinium chlorochromate (PCC)でヒドロキシル基をホルミル基に酸化した後、アセタール保護した(**5**, 2 step, 100%)。メトキシカルボニル基を $\text{LiAlH}_4$ で還元した後(**21c**, 96%)、**22b**の合成と同様の方法で臭素化した(**22c** 93%)。

**22d** (27N) 2,7-Dihydroxynaphthaleneのヒドロキシル基を、 $\text{PPh}_3$ と $\text{Br}_2$ を用いて臭素化した後(Scheme 3, **6**, 45%)<sup>10)</sup>、ホルミル基に変換した(**20d**, 90%)。Scheme 7に従い、1当量の2,2-dimethyl-1,3-propandiolで処理した。 $\text{LiAlH}_4$ で還元した後、カラムクロマトグラフィーでモノアルコールを単離精製した(**21d**, 27%)、その後、**22b**の合成と同様の方法で臭素化した(**22d**, 73%)。

**22e** (4P04) 4,4'-Dibromobiphenylをホルミル化した後(Scheme 3, **20e**, 92%)、**22d**の合成と同様の方法でモノアルコールにし(Scheme 7, **21e**, 2 step, 56%)、臭素化した(**22e**, 100%)。

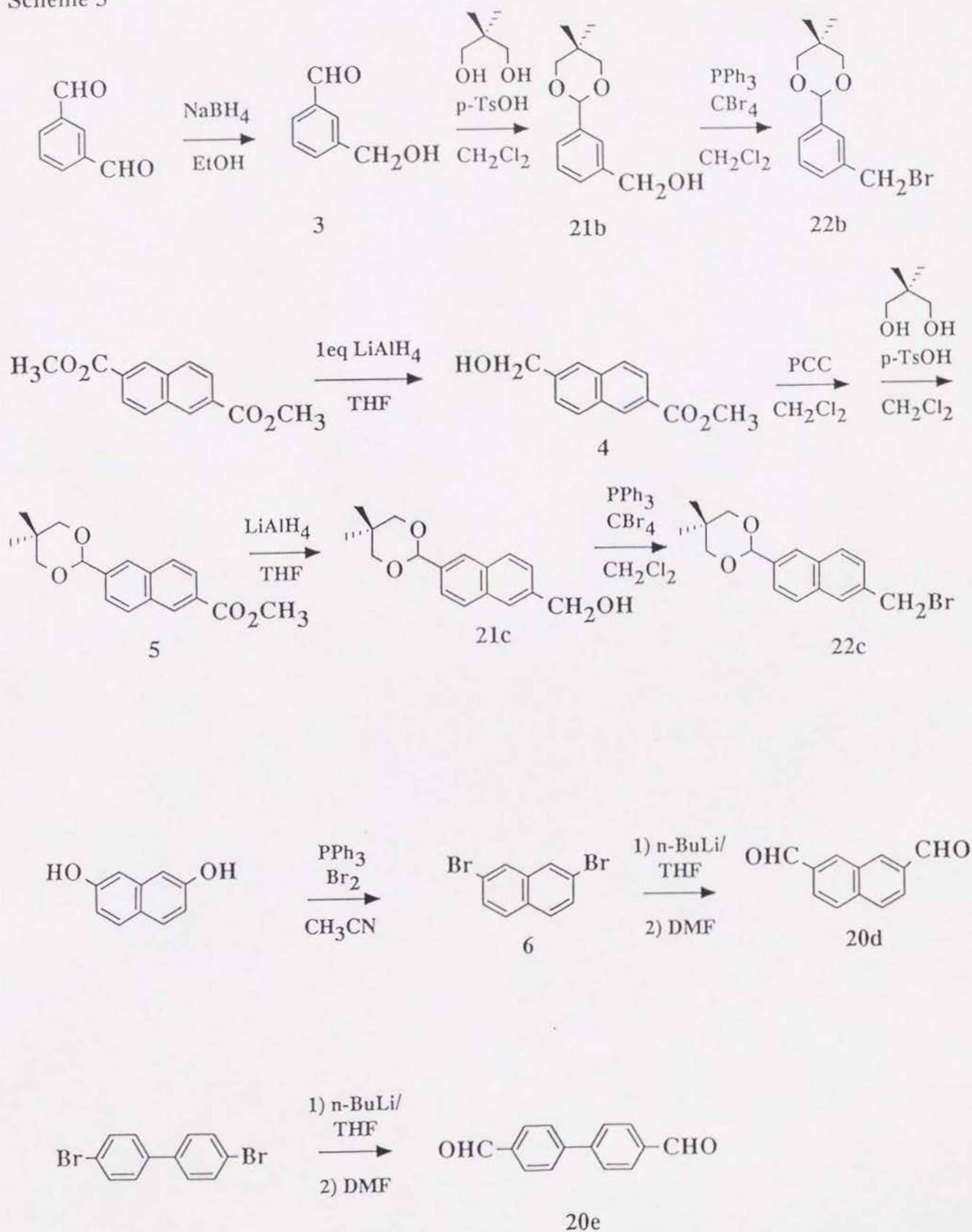
**22f** (3P04) 4-(4,4-Dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-bromobenzeneから、グリニャール試薬を調整し<sup>11)</sup>、trimethyl borate ( $\text{B(OMe)}_3$ )を作用した後、塩酸酸性条件下で加水分解すると、ボロン酸(**7**)が57%で得られた(Scheme 4)<sup>12)</sup>。 $\text{Pd(PPh}_3)_4$ 触媒でmethyl 3-bromobenzoateと縮合し<sup>13)</sup>、ビフェニル**8**を70%の収率で得た。 $\text{LiAlH}_4$ でエステルを還元した後(**21f**)、**22b**の合成と同様の方法で臭素化した(**22f**, 2step, 94%)。

**22g** (4P03) **3P04**と同様の方法で、ボロン酸(**9**)を55%で得た後、methyl 4-bromobenzoateと縮合し、ビフェニル**10**を88%の収率で得た(Scheme 4)。 $\text{LiAlH}_4$ でエステルを還元した後(**21g**)、**22b**の合成と同様の方法で臭素化した(**22g**, 2step, 84%)。

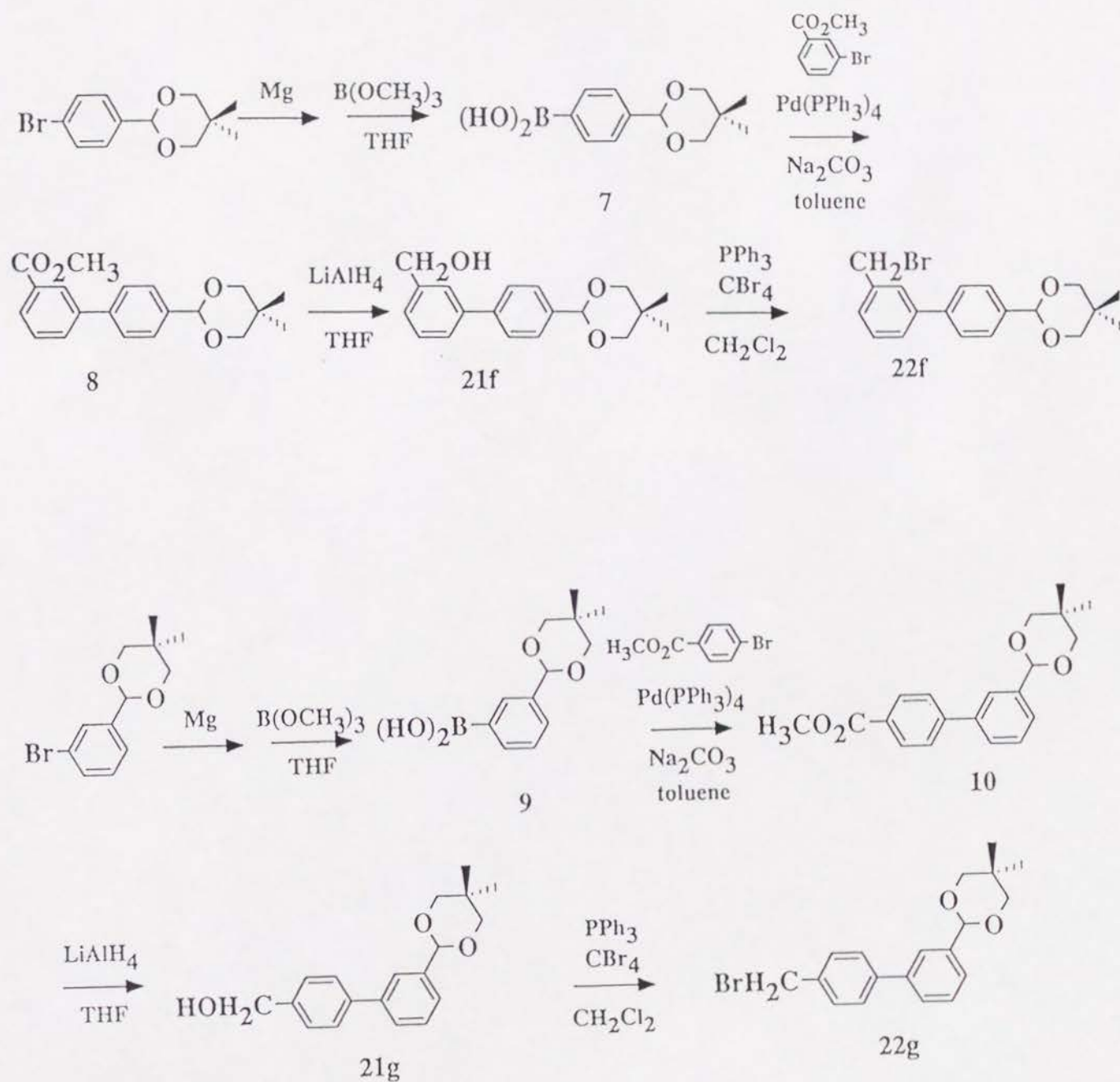
**22h** (P1) Iron(III) sulfate hydrate触媒下、bromobenzeneに4-methoxycarbonyl



Scheme 3



Scheme 4



benzoyl chloride を反応させると、ベンゾフェノン誘導体**11**が8%の収率で得られた (Scheme 5)<sup>14)</sup>。Wolff-Kishner還元で、カルボニル基を還元し<sup>15)</sup>、メチルエステルの形で精製した(**12**, 92%)。エステル基をヒドロキシルメチル基に還元し(**13**, 90%)、臭素をホルミル化した後(**14**)にアセタール保護し(**21h**)、最後に**22b**の合成と同様の方法で、ヒドロキシル基を臭素化した(**22h**, 3 step, 55%)。

**22i** (1S5) *o*-Cresolを酸触媒を用いて、acetoneと環化縮合し、スピロ化合物**15**を11%の収率で得た(Scheme 6)<sup>16)</sup>。ヒドロキシル基をメシル化した後(**16**, 71%)<sup>17)</sup>、液体アンモニア中、金属ナトリウムで、メシル基を還元した(**17**, 25%)<sup>18)</sup>。メチル基を*N*-bromosuccinimide (NBS)とbenzoyl peroxide (BPO)でブロモ化した後、常法に従いホルミル基に変換した(**20i**, 4 step, 89%)。**22d**の合成と同様の方法でモノアルコールにし(Scheme 7, **21i**, 2 step, 31%)、臭素化した(**22i**, 100%)。

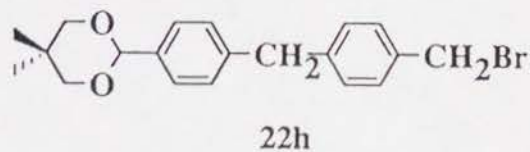
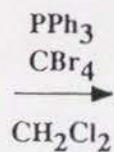
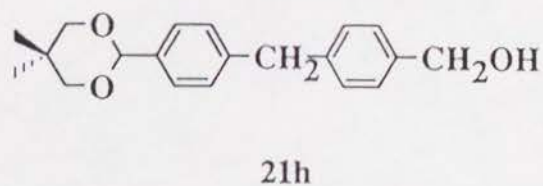
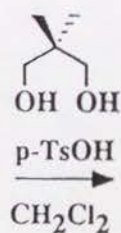
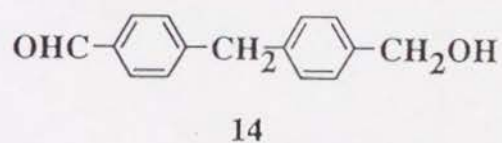
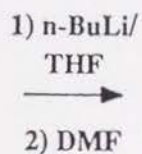
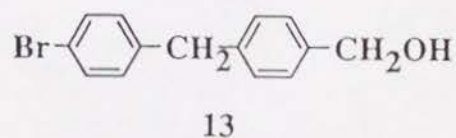
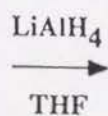
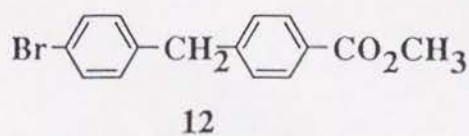
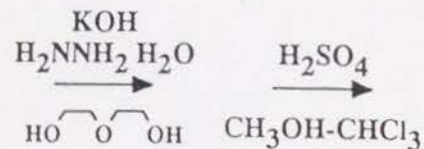
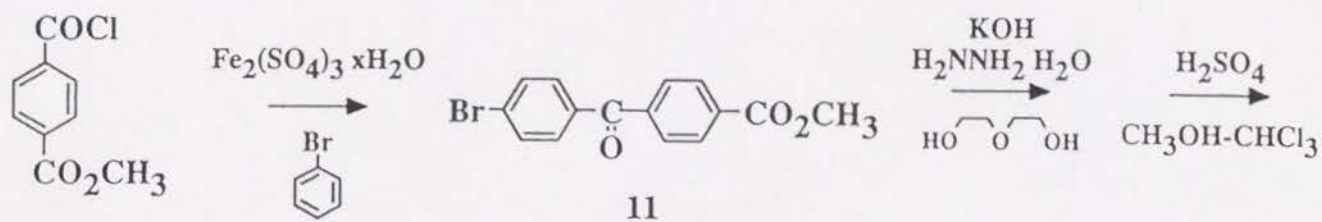
**22j** (1S6) Tolueneに、 $\text{AlCl}_3$ 存在下でmesityl oxideを付加させ(Scheme 6, **18**, 69%)<sup>18)</sup>、強い酸性条件下で環化させると、スピロ化合物**19**が33%で得られた<sup>19)</sup>。**1S5**と同様に、ジアルデヒドにした後(**20i**, 4 step, 80%)、**22d**の合成と同様の方法でモノアルコールにし(Scheme 7, **21i**, 2 step, 52%)、臭素化した(**22j**, 100%)。

**24a**の合成と同様に、それぞれのスパーサーのホスホニウム塩(**23b-j**)を乾燥エーテルまたはベンゼン中で合成した後、8'-apo- $\beta$ -carotenalと**23b-j**を反応時間、7-14時間でWittig反応により縮合し、カロテノイド化合物(**24b-j**)を得た。収率は表1にまとめて示した。芳香環の隣の、新しく生じた二重結合の2つのプロトン同士の結合定数はどれも15Hz程度であった。

カロテノイド化合物(**24b-j**)のホルミル基のアセタール保護は、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -TFA- $\text{H}_2\text{O}$ (2:1:1)の混合溶媒中、0℃、4時間攪拌することにより、16-86%の収率で脱保護することができた(**25b-j**)。収率は表1にまとめて示した。

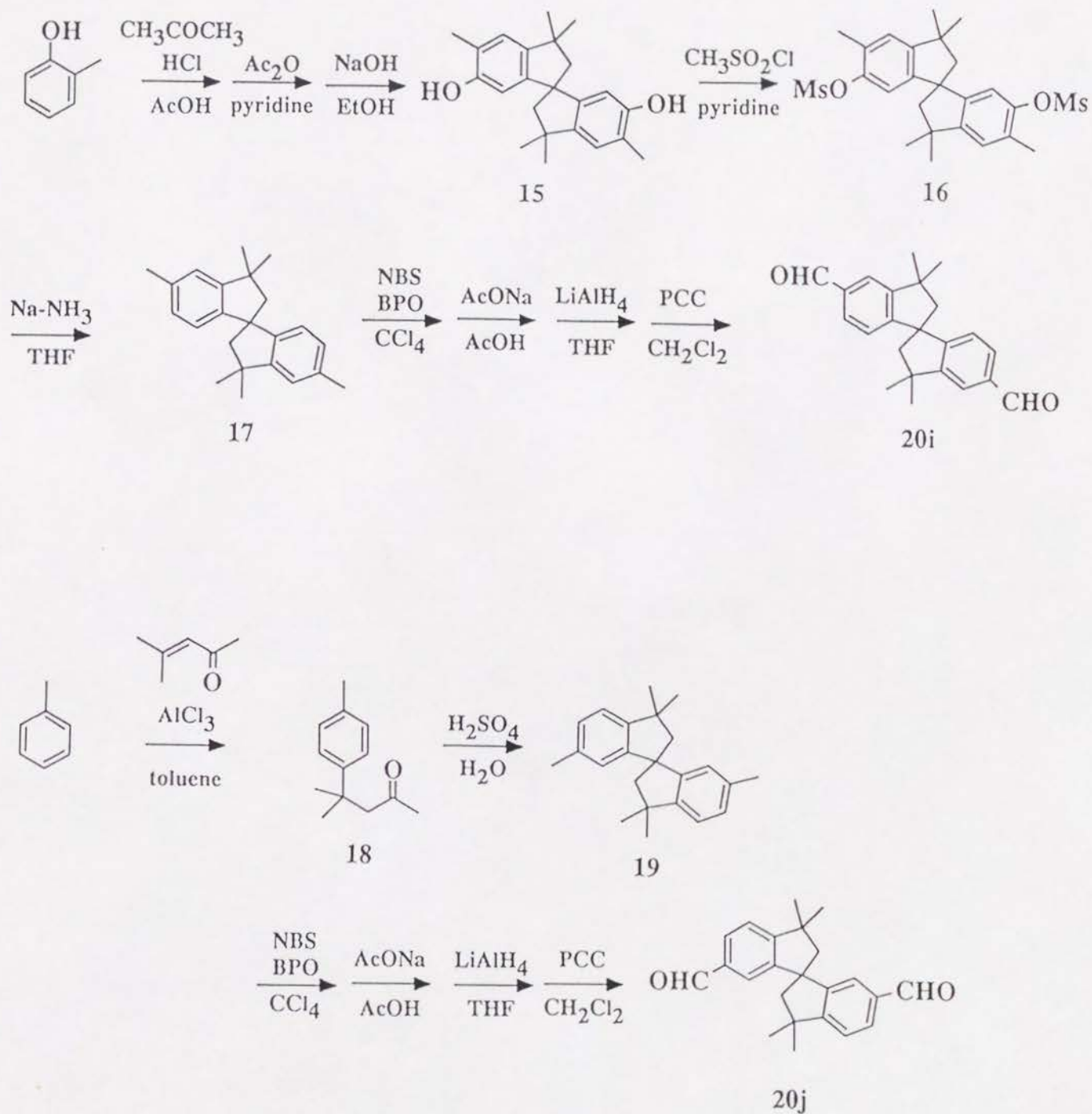
**C-ZnP**及び**C-H<sub>2</sub>P**は、**C-ZnP**(**14B**)及び**C-H<sub>2</sub>P**(**14B**)の合成と同様の方法で合成した。**C-ZnP**の収率は表1にまとめて示した。ただし、アミドで架橋したカロテノイド結合ポルフィリンの合成法については、2.4で述べる。

Scheme 5





Scheme 6





Scheme 7

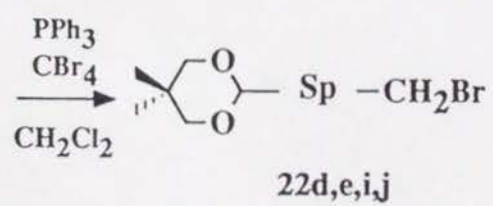
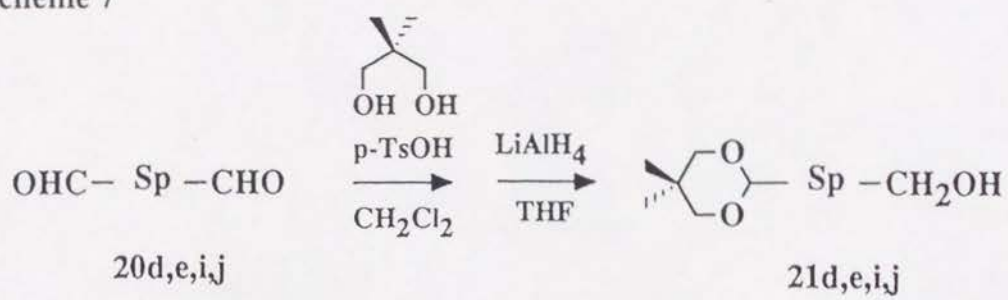


表1 Wittig反応、脱保護、ポルフィリン合成の収率

Sp	Yields (%)				
	23	24	25	C-ZnP	C-ZnP-Im
14B (a)	57	62	47	81	30
13B (b)	77	14 (2 step)		29	-
26N (c)	79	23	23	12	-
27N (d)	76	15	86	19	-
4P04(e)	90	14 (2 step)		31	-
3P04(f)	16	7	66	23	-
4P03(g)	100	14	16	34	-
P1 (h)	73	48	39	11	19
1S5 (i)	73	25	36	21	-
1S6 (j)	54	16	35	6.3	-

### 2.3 カロテノイドーポルフィリンーピロメリットイミド化合物( $C-H_2P-Im$ 、 $C-ZnP-Im$ )の合成

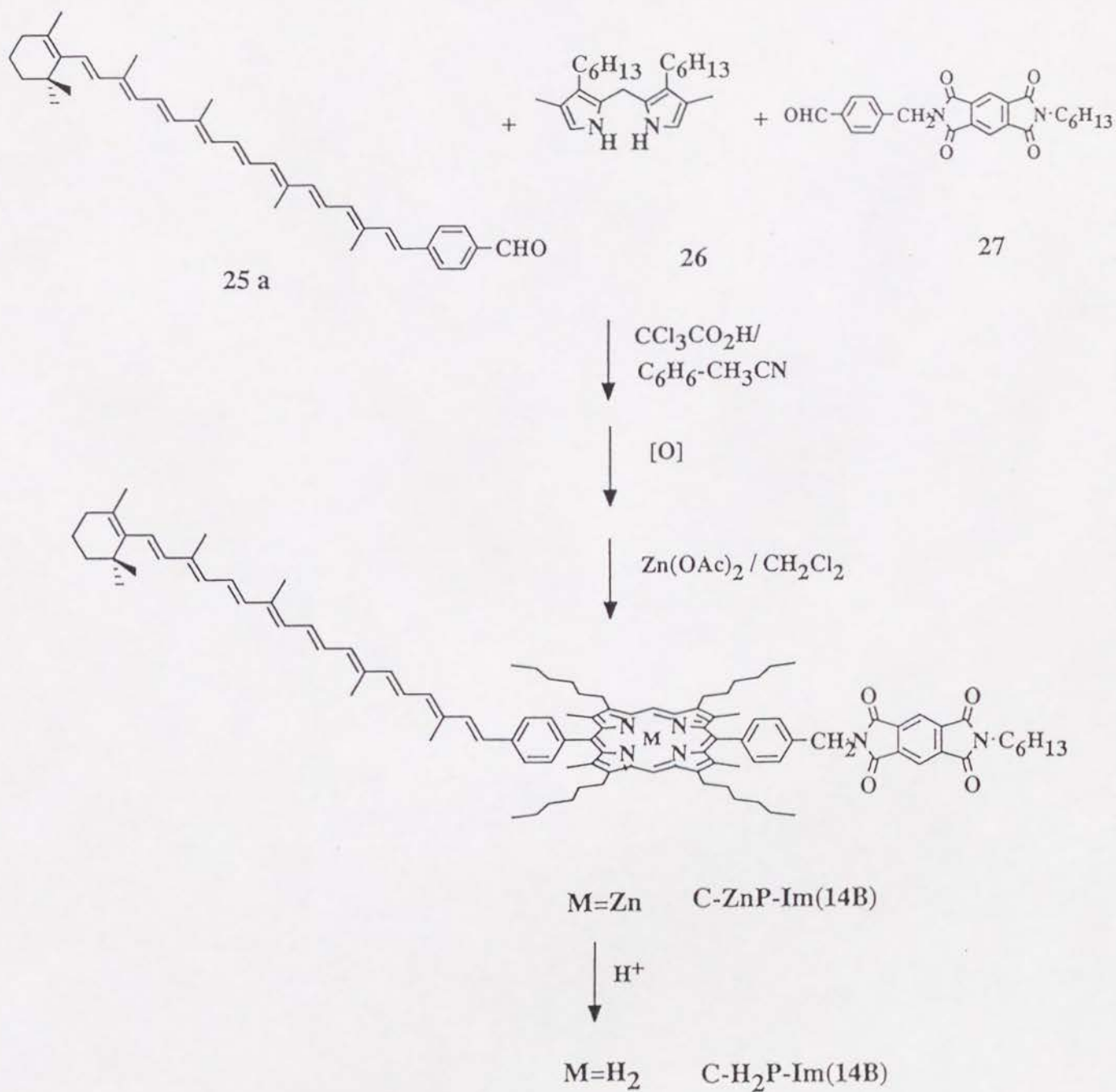
4-Methoxycarbonylbenzaldehyde (27) に代えてピロメリットイミド (28) を用い、 $C-H_2P$ 、 $C-ZnP$  の合成と同様の方法でカロテノイドー亜鉛ポルフィリンーピロメリットイミド化合物( $C-ZnP-Im$ )及び、カロテノイドーフリーベースポルフィリンーピロメリットイミド化合物( $C-H_2P-Im$ )を合成した (Scheme 8)。スペーサーには、14B と P1 を用いた。収率は、表1にまとめて示した。

### 2.4 アミドで架橋したカロテノイド結合ポルフィリンの合成

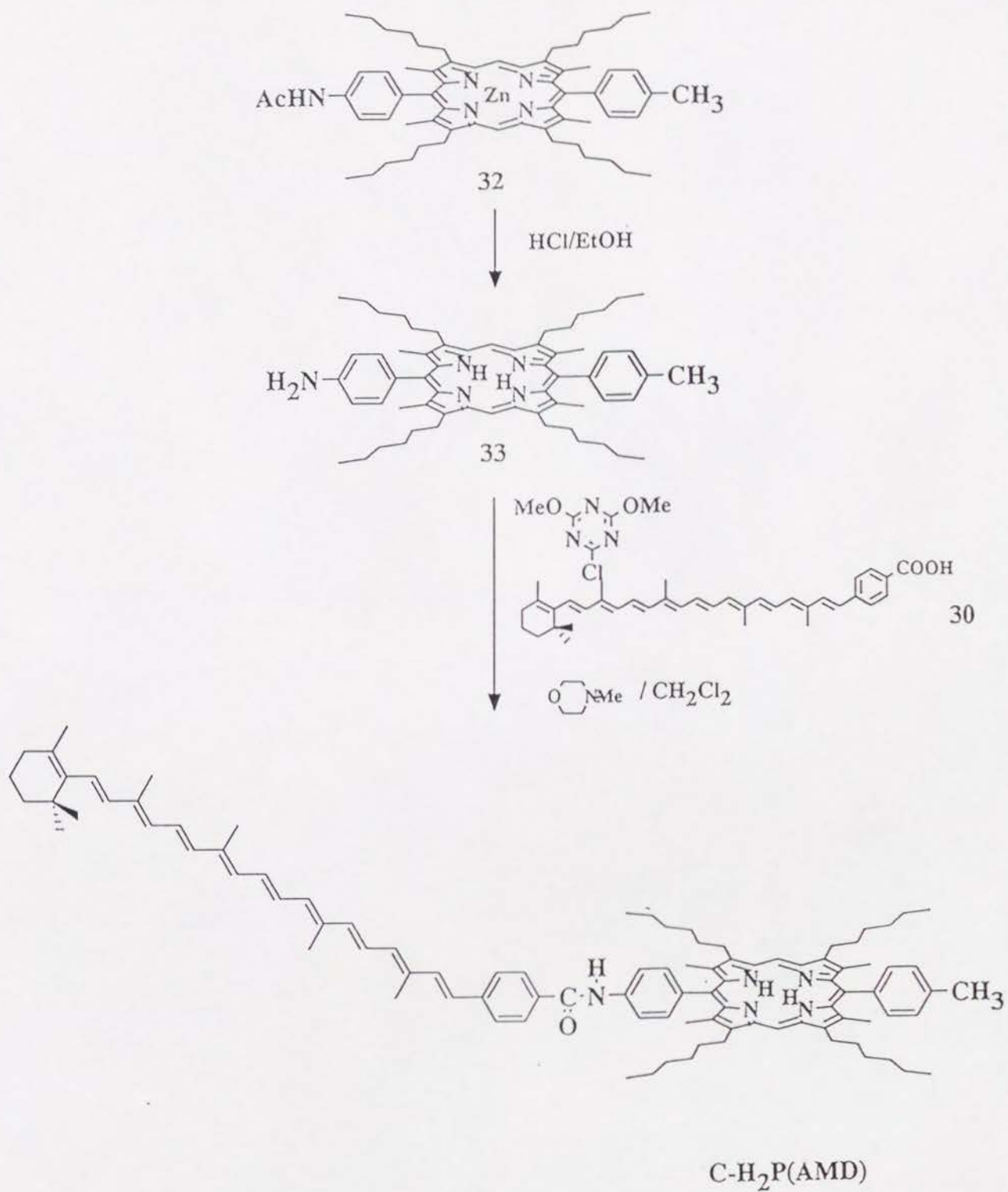
スペーサーにアミドを持つポルフィリン( $C-H_2P(AMD)$ ,  $C-H_2P-Im(AMD)$ )、及びその亜鉛体( $C-ZnP(AMD)$ ,  $C-ZnP-Im(AMD)$ )は、アミノ基を持つポルフィリン(34 または 35) と、カロテノイドを有するカルボン酸(30)を、縮合剤 6-chloro-2,4-dimethoxy-1,3,5-triazine (CDMT)<sup>20)</sup>を用いて高い収率で縮合して得た (Scheme 9, 10)<sup>21)</sup>。

アミノ置換ポルフィリンとカルボン酸30の縮合は、塩基 *N*-methylmorpholine の存在下、CDMT と 30 の活性エステルを合成した後、相当するポルフィリン 34 または 35 を加えることで、ともに 50% 程度の収率で目的のポルフィリンを得ることができた。

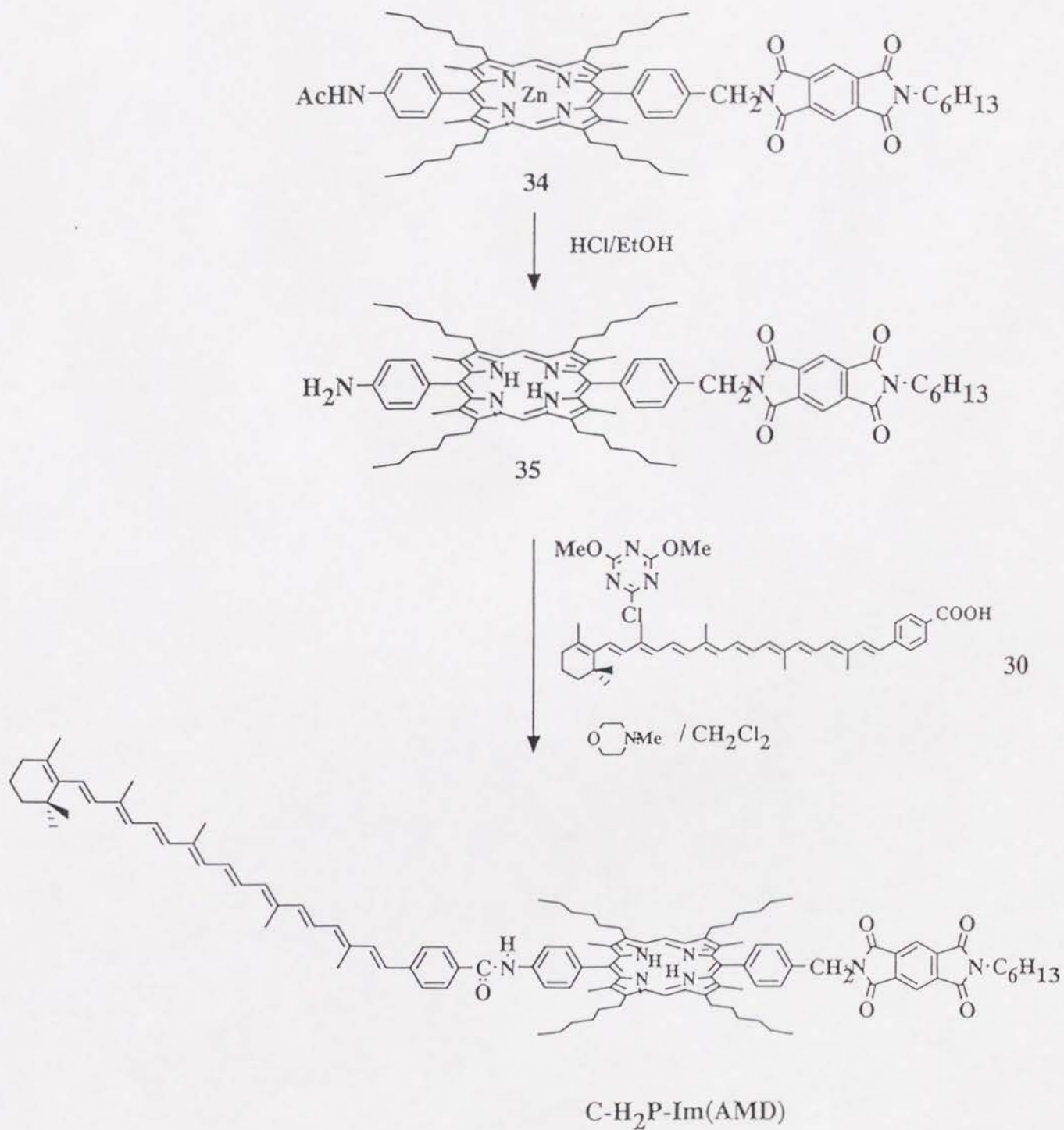
Scheme 8



Scheme 9



Scheme 10





### 3、カロテノイド結合ポルフィリンの物性

#### 3.1 $^1\text{H}$ -NMRスペクトル

**C-ZnP(14B)**の $\text{CDCl}_3$ 中の400MHz  $^1\text{H}$ -NMRスペクトルを図3に示す。図3(a)には、芳香族性及び、共役ポリエンに相当する部分を拡大して示してある。2次元NMRの測定により、各ピークを帰属した。合成の際に、Wittig反応で生じた二重結合のプロトン7'と8'は、15.81Hzで互いにカップリングしており、トランス体であることがわかった。

**C-ZnP**及び**C-H<sub>2</sub>P**のポリエン部分の $^1\text{H}$ -NMRのケミカルシフトとカップリング定数を表2、3にまとめた。4-Methyl-(7'-apo- $\beta$ -caroten-7'-yl)benzene (**31**)のポリエン部分の $^1\text{H}$ -NMRのケミカルシフトもあわせて載せてある。**31**と比較すると、7'や8'のケミカルシフトに、スペーサーによる差がでており、**14B**の場合に最も低磁場シフトしている。**P1**、**1S5**、**1S6**では、**31**との大きな差は見られない。

#### 3.2 可視紫外吸収スペクトルと蛍光スペクトル

カロテノイド結合ポルフィリン及び、カロテノイドーポルフィリンーピロメリットイミドのTHF中の可視紫外吸収スペクトルを表4にまとめた。図4(a)には**C-H<sub>2</sub>P(14B)**のスペクトルと、**31**と**H<sub>2</sub>P**とを1:1で混合した場合のスペクトルを、(b)には**C-H<sub>2</sub>P(14B)**、**C-H<sub>2</sub>P(26N)**、**C-H<sub>2</sub>P(P1)**、**C-H<sub>2</sub>P(AMD)**のスペクトルをそれぞれ示した。

410nmの吸収はポルフィリンのSoret bandに、450, 475, 505nm付近の吸収は主にカロテノイドの吸収に、575nmの吸収はポルフィリンのQy bandに、それぞれ帰属される。混合物のスペクトルに比べて、**C-H<sub>2</sub>P(14B)**のスペクトルは、Soret bandがブロードになり、同時に、カロテノイドの吸収が長波長シフトしている。カロテノイドの $\pi$ 電子系は、スペーサーのベンゼン環の $\pi$ 電子系と共役しており、ベンゼン環までを含めてひとつのユニットと考えることができる。芳香環に隣接するメチル基の立体障害のために、スペーサーの芳香環とポルフィリンの分子面が直交しているの、カロテノイドの $\pi$ 電子系とポルフィリンの $\pi$ 電子系もほぼ直交していると考えら

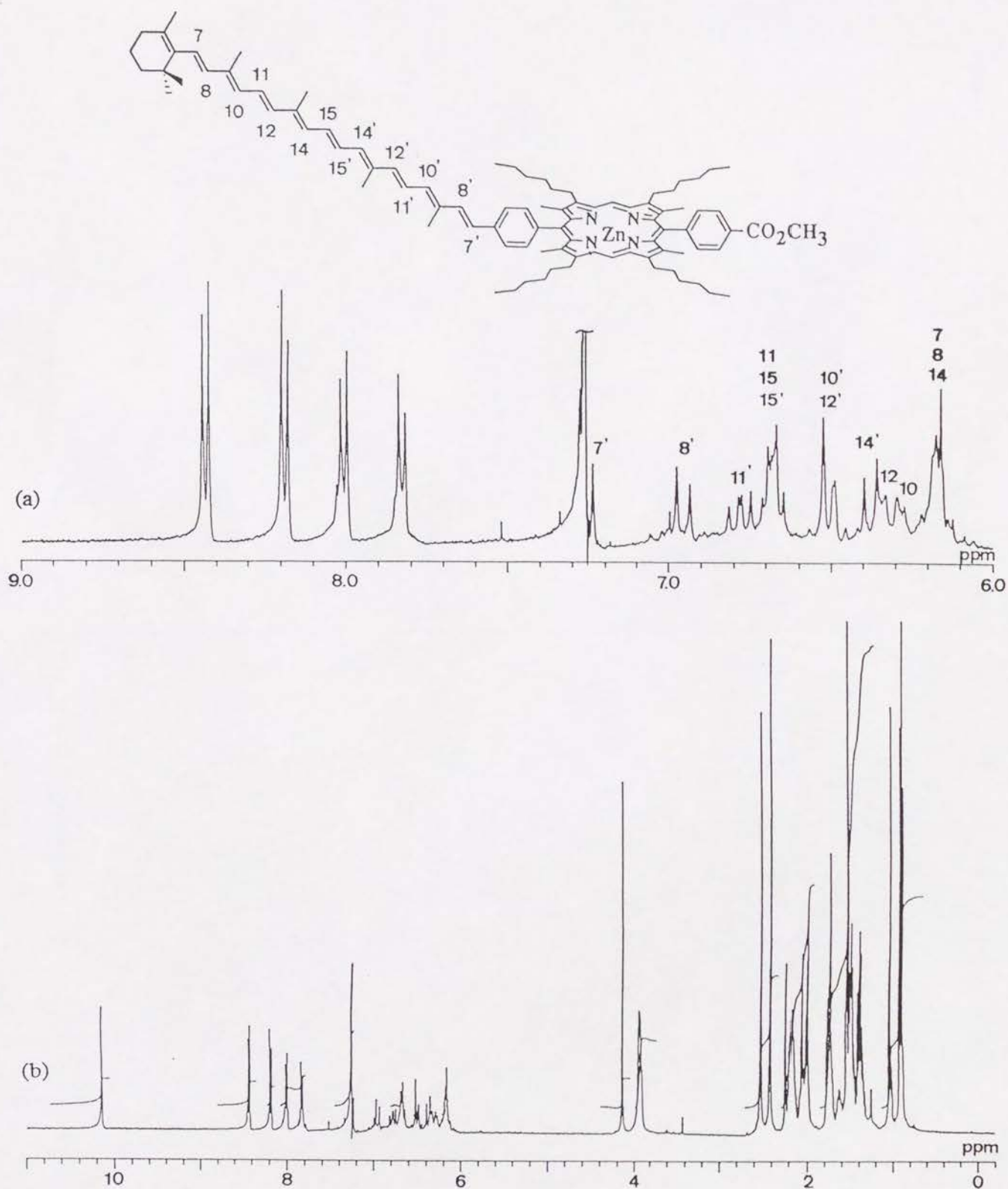


図3 C-ZnP(14B)の400MHz  $^1\text{H}$ -NMRスペクトル。(a) 芳香環、及び共役ポリエン部分の拡大図。(b) 全体図。



表2 C-ZnPのカロテノイド部分のCDCl<sub>3</sub>における<sup>1</sup>H-NMRケミカルシフト

Sp	Chemical Shifts in CDCl <sub>3</sub> (ppm)													
	Coupling Constants (Hz)													
	7'	8'	10'	11'	12'	14'	15'	15	14	12	11	10	8	7
14B	7.23	6.95 (15.81)	6.5	6.78	6.5	6.38	6.7	6.7	6.2	6.35	6.7	6.3	6.2	6.2
13B	7.06 (15.39)	6.85 (15.81)	6.35 (14.96)	6.63	6.35 (11.96)	6.30	6.6	6.6	6.15	6.2	6.6	6.2	6.1-6.2	6.1-6.2
26N	7.05	6.87	6.4	6.65	6.4	6.26 (14.96)	6.6	6.6	6.0-6.1	6.25	6.6	6.2	6.0-6.1	6.0-6.1
27N	7.12 (16.60)	6.88 (15.62)	6.45	6.7	6.45	6.35	6.7	6.7	6.1-6.2	6.30	6.7	6.25	6.1-6.2	6.1-6.2
4P04	7.06 (16.24)	6.75	6.46 (14.96)	6.7	6.46 (14.96)	6.39 (12.83)	6.7	6.7	6.18	6.33	6.7	6.27	6.18	6.18
4P03	6.95 (16.11)	6.6-6.7	6.4	6.6-6.7	6.4	6.4	6.6-6.7	6.6-6.7	6.1-6.2	6.2-6.3	6.6-6.7	6.2-6.3	6.1-6.2	6.1-6.2
3P04	7.11 (16.08)	6.82 (16.04)	6.48	6.7	6.48	6.38 (15.14)	6.6-6.7	6.6-6.7	6.15	6.33	6.6-6.7	6.27	6.1-6.2	6.1-6.2
P1	7.01 (15.82)	6.7	6.4	6.7	6.45	6.4	6.7	6.7	6.18	6.32	6.7	6.28	6.18	6.18
1S5	6.88 (15.81)	6.6	6.3	6.6	6.3	6.3	6.6	6.6	6.05	6.2	6.6	6.2	6.1-6.2	6.1-6.2
1S6	6.91 (16.11)	6.6-6.7	6.5 (14.99)	6.75	6.5 (15.14)	6.37 (15.13)	6.6-6.7	6.6-6.7	6.1-6.2	6.35	6.6-6.7	6.3	6.1-6.2	6.1-6.2
AMD	7.06 (16.24)	6.7	6.45	6.7	6.50	6.38	6.7	6.7	6.15	6.35	6.7	6.28	6.1-6.2	6.1-6.2
31	6.83 (16.18)	6.58 (16.25)	6.4	6.68	6.4	6.3	6.7	6.7	6.15	6.3	6.7	6.3	6.15	6.15

表3 C-H<sub>2</sub>Pのカロテノイド部分のCDCl<sub>3</sub>における<sup>1</sup>H-NMRケミカルシフト

Sp	Chemical Shifts in CDCl <sub>3</sub> (ppm)													
	Coupling Constants (Hz)													
	7'	8'	10'	11'	12'	14'	15'	15	14	12	11	10	8	7
14B	7.23	6.95 (14.53)	6.5	6.8	6.5	6.4	6.7	6.7	6.2	6.35	6.7	6.3	6.2	6.2
13B	7.07	6.84	6.3	6.6	6.3	6.3	6.6	6.6	6.1-6.2	6.23	6.6	6.23	6.1-6.2	6.1-6.2
26N	7.17 (16.12)	7.00 (15.62)	6.5	6.75	6.5	6.4	6.7	6.7	6.2	6.4	6.7	6.4	6.2	6.2
27N	7.13 (16.12)	6.99 (16.11)	6.45	6.73	6.45	6.35	6.7	6.7	6.1-6.2	6.33	6.7	6.27	6.1-6.2	6.1-6.2
4P04	7.05 (15.81)	6.7	6.5	6.7	6.45	6.37	6.7	6.7	6.1-6.2	6.33	6.7	6.27	6.1-6.2	6.1-6.2
4P03	7.00 (15.14)	6.6-6.7	6.4	6.6-6.7	6.4	6.3	6.6-6.7	6.6-6.7	6.15	6.3	6.6-6.7	6.3	6.1-6.2	6.1-6.2
3P04	7.11 (16.11)	6.82 (15.62)	6.45 (14.65)	6.7	6.45 (14.65)	6.37 (14.16)	6.6-6.7	6.6-6.7	6.15	6.32	6.6-6.7	6.28	6.1-6.2	6.1-6.2
P1	6.96 (15.81)	6.7	6.45	6.7	6.4	6.4	6.7	6.7	6.15	6.3	6.7	6.3	6.1-6.2	6.1-6.2
1S5	7.01 (15.62)	6.7	6.4	6.7	6.4	6.4	6.7	6.7	6.15	6.3	6.7	6.3	6.1-6.2	6.1-6.2
1S6	6.91 (16.12)	6.6	6.48	6.8	6.52	6.15	6.6-6.7	6.6-6.7	6.37	6.35	6.6-6.7	6.30	6.1-6.2	6.1-6.2
AMD	7.06 (15.23)	6.7	6.5	6.7	6.5	6.4	6.7	6.7	6.2	6.35	6.7	6.28	6.2	6.2

表4 THFにおける可視紫外吸収スペクトル

		UV-visible spectra ( $\epsilon \times 10^{-3}$ ) nm(M <sup>-1</sup> )											
		H <sub>2</sub> P						ZnP					
C-Sp-MP													
14B		411(170)	445(88)	473(100)	508(95)	574(7.2)	630(1.4)	418(310)	444(110)	474(120)	505(94)	546(30)	580(7.3)
13B		410(250)	443(98)	473(120)	505(110)	574(7.2)	630(1.4)	418(340)	444(82)	474(98)	504(79)	545(79)	580(7.3)
26N		412(212)	450(92)	478(102)	510(113)	575(7.2)	630(1.4)	419(302)	450(95)	478(107)	510(81)	540(31)	580(7.3)
27N		412(210)	450(94)	477(110)	509(106)	575(7.2)	630(1.4)	419(350)	450(100)	476(119)	507(92)	540(29)	580(7.3)
4P04		412(190)	446(78)	476(84)	508(77)	574(7.2)	630(1.4)	418(420)	450(110)	478(130)	510(100)	545(32)	580(7.3)
3P04		410(250)	440(96)	470(117)	503(108)	575(7.2)	630(1.4)	418(435)	440(100)	469(126)	500(97)	545(24)	580(7.3)
P03		410(244)	450(90)	476(107)	506(99)	575(7.2)	630(1.4)	418(423)	450(93)	474(110)	505(93)	540(29)	580(7.3)
P1		409(250)	440(90)	469(110)	503(98)	575(7.2)	630(1.4)	418(440)	sh	470(110)	500(80)	545(23)	580(7.3)
1S5		410(250)	442(72)	470(77)	504(76)	575(7.2)	630(1.4)	417(445)	440 <sup>sh</sup> (78)	470(83)	500(66)	545(23)	580(7.3)
1S6		410(250)	445(92)	472(117)	504(110)	575(7.2)	630(1.4)	418(463)	445(90)	470(115)	500(94)	545(23)	580(7.3)
AMD		411(208)	452 <sup>sh</sup> (92)	478(122)	508(116)	575(7.2)	630(1.4)	417(390)	450(88)	476(115)	507(95)	545(28)	580(7.3)
C-Sp-MP-Im													
14B		410(180)	450(100)	475(140)	508(130)	575(7.2)	630(1.4)	418(380)	448(110)	475(140)	504(110)	543(33)	580(7.3)
P1		410(252)	440(81)	468(94)	502(85)	575(7.2)	630(1.4)	416(469)	440(76)	468(90)	498(72)	543(22)	580(7.3)
AMD		410(214)	450 <sup>sh</sup> (80)	475(101)	506(96)	575(7.2)	630(1.4)	417(422)	450(96)	477(125)	507(103)	540(33)	579(7.3)

sh : sholder

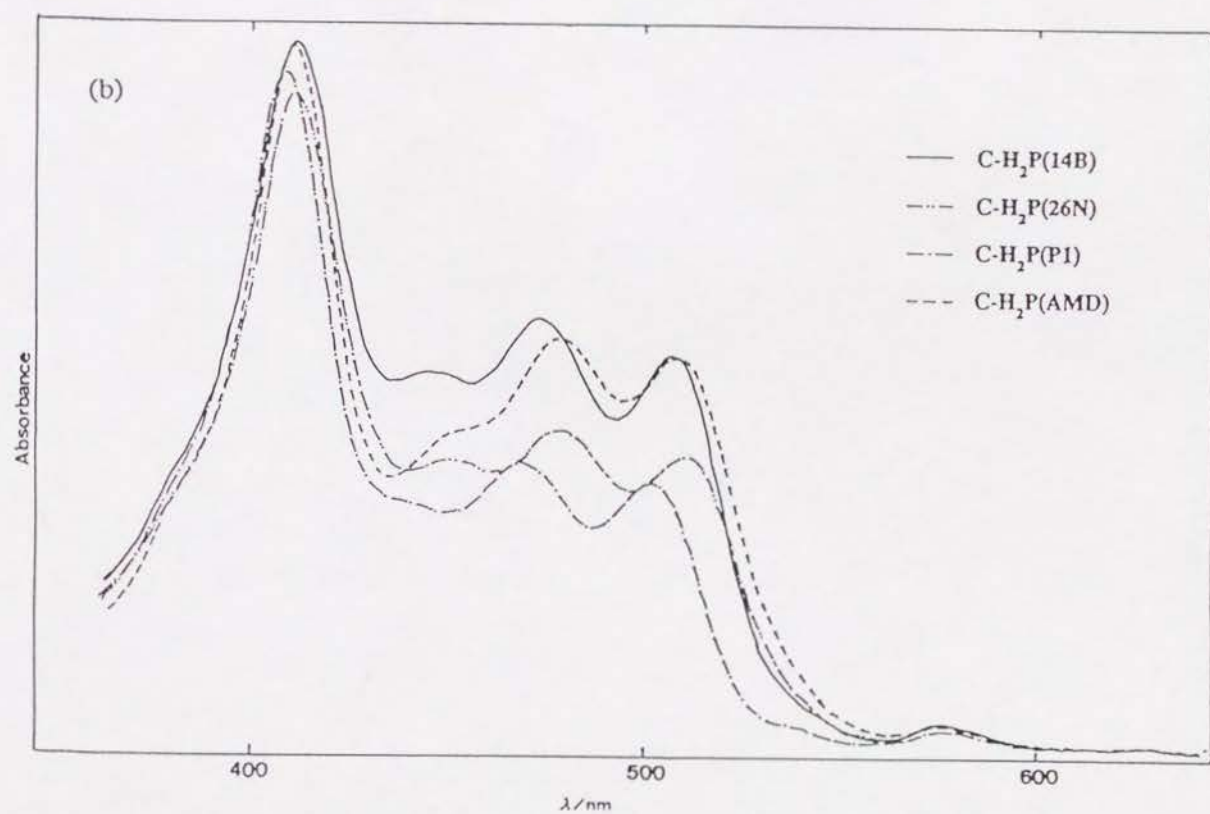
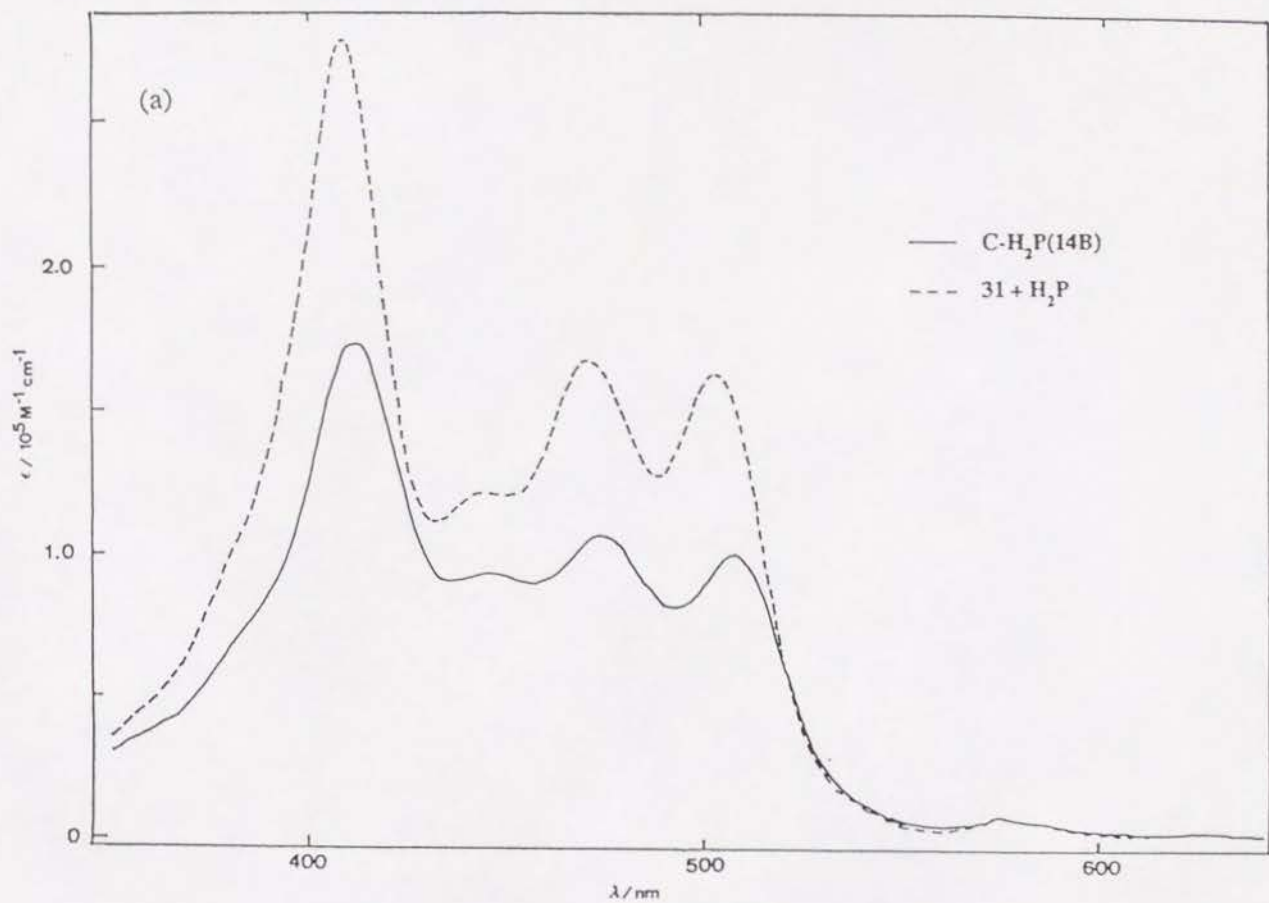


図4 (a)  $\text{C-H}_2\text{P}(14\text{B})$ の可視紫外吸収スペクトル；——  $\text{C-H}_2\text{P}(14\text{B})$ ；---  $31 + \text{H}_2\text{P}$ の1:1の混合溶液；溶媒 THF；625nmの $\text{H}_2\text{P}$ のQ bandで高さを補正した。  
 (b)  $\text{C-H}_2\text{P}$ の可視紫外吸収スペクトル；——  $\text{C-H}_2\text{P}(14\text{B})$ ；····  $\text{C-H}_2\text{P}(26\text{N})$ ；— · —  $\text{C-H}_2\text{P}(\text{P1})$ ；---  $\text{C-H}_2\text{P}(\text{AMD})$ ； $\text{H}_2\text{P}$ のSoret bandで高さを補正した。



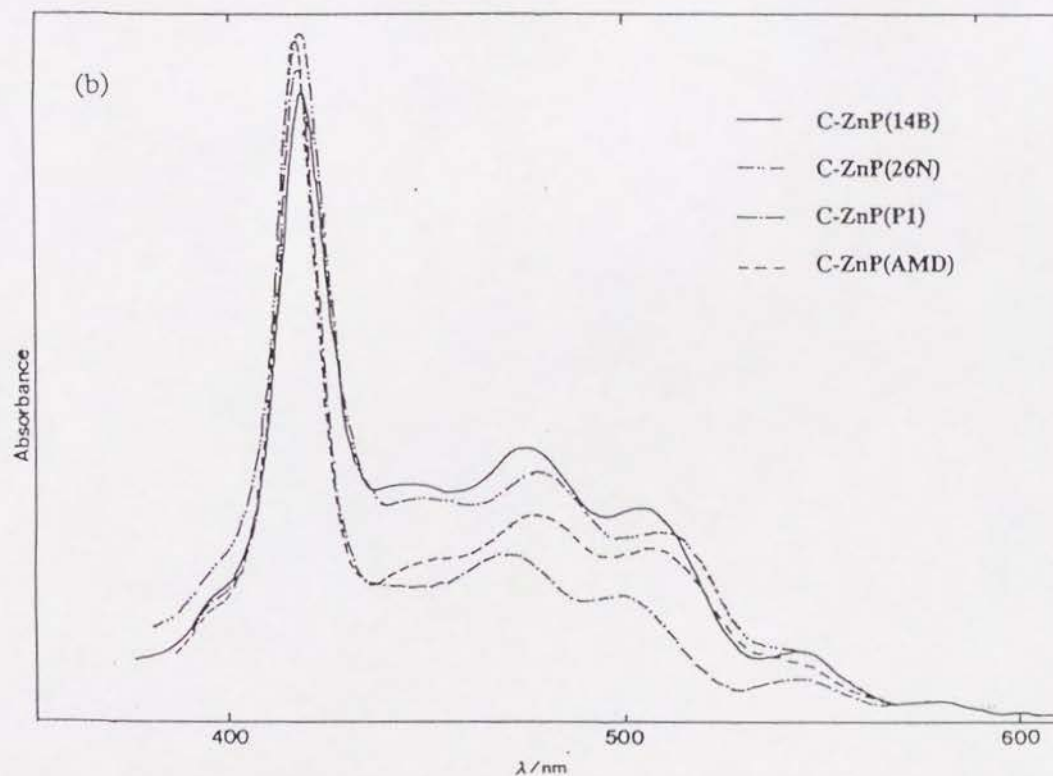
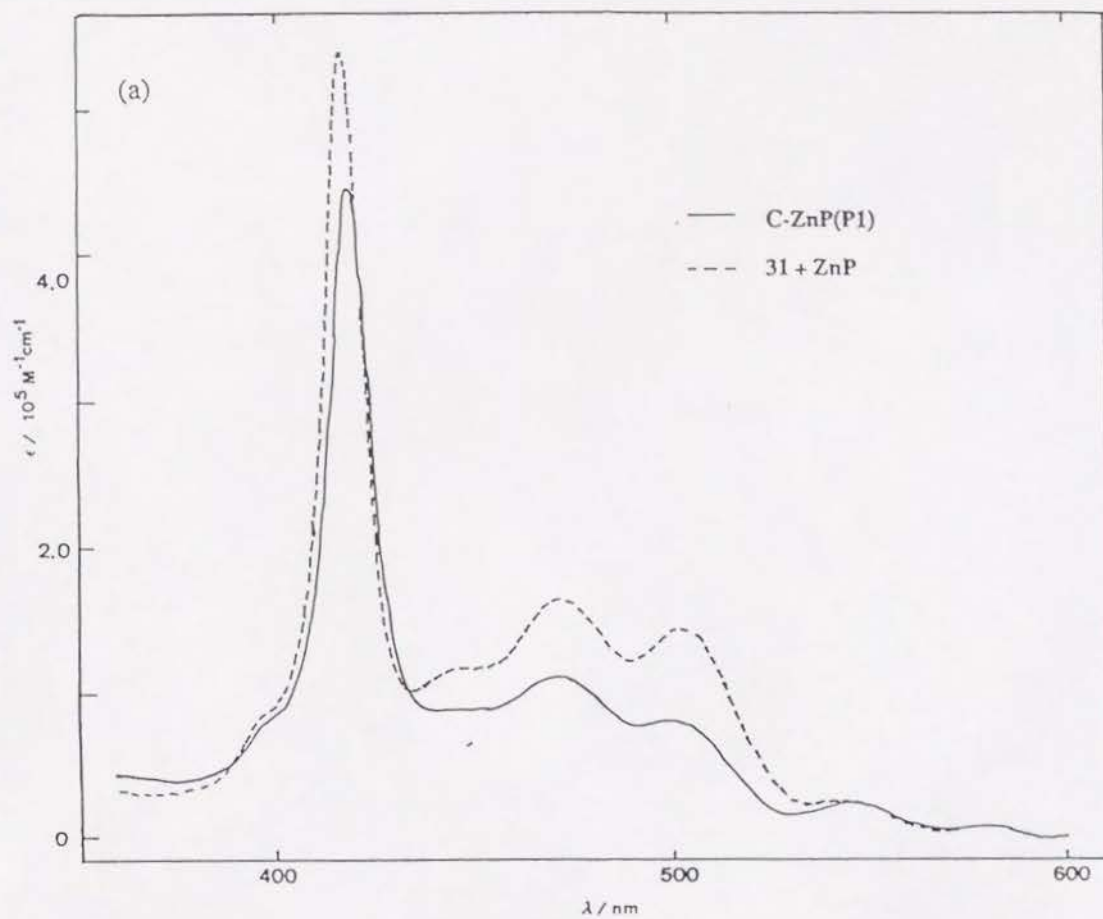


図5 (a) C-ZnP(14B)の可視紫外吸収スペクトル；—— C-ZnP(P1)；---31+ZnPの1:1の混合溶液；溶媒 THF；575nmのZnPのQ bandで高さを補正した。  
 (b) C-ZnPの可視紫外吸収スペクトル；—— C-ZnP(14B)；- - - C-ZnP(26N)；—— C-ZnP(P1)；--- C-ZnP(AMD)；ZnPのSoret bandで高さを補正した。

れる。しかし、**C-H<sub>2</sub>P(14B)**の吸収スペクトルから、カロテノイドとポルフィリンの共役が完全に切れているわけではなく、間の炭素-炭素結合を通じて基底状態である程度の相互作用していることがわかる。

このようなスペクトルの変化は**14B**の場合が特に顕著であるが、他の芳香族化合物をスペーサーとする**13B**, **26N**, **27N**にも見られる。ビフェニル架橋した**4P04**, **3P04**, **4P03**の場合でも、これら4つほどではないが、ややカロテノイドの長波長シフトが観測される。一方、**P1**, **1S5**, **1S6**のようにスペーサーにsp<sup>3</sup>型の炭素が含まれている場合には、このような長波長シフトは見られず、ほぼ完全に共役できないことがわかる。**1S6**のようにカロテノイドとポルフィリンの中心間距離が近いものでも、スペクトルの変化が小さいことから、この吸収スペクトルの変化が炭素-炭素結合を通じてのものであることがわかる。**AMD**の場合にもカロテノイドの長波長シフトが観測され、アミド結合の性質から、スペーサーの2つのフェニル環は同一平面上にあり、また、アミド結合が部分的に2重結合的性格を持つことから、ポルフィリンのすぐとなりのフェニル環にまで共役は広がっていることが予想される。

**C-ZnP**のシリーズでも同様の傾向が見られる(表4、図5)。

**C-H<sub>2</sub>P-Im**及び**C-ZnP-Im**の吸収スペクトルは、それぞれの**Im**を持たないものと同じ形であり、**Im**によって吸収スペクトルの形が変化を受けることはない。

**C-H<sub>2</sub>P**、**C-H<sub>2</sub>P-Im**の蛍光スペクトルは、**H<sub>2</sub>P**の場合と同様の形状のスペクトルを示すが、 $2 \times 10^{-6}$ M以下では濃度に依存せずに強度が弱くなり、分子内でカロテノイドにより消光されていることがわかる。また、次章で詳しく述べるように、**H<sub>2</sub>P**の蛍光をモニターして蛍光励起スペクトルを測定すると、カロテノイドの吸収に由来するスペクトルが観測され、<sup>1</sup>C\*から**H<sub>2</sub>P**へ分子内一重項励起エネルギー移動していることがわかった。**C-ZnP**、**C-ZnP-Im**も**ZnP**の場合と同様の蛍光スペクトルを与え、カロテノイドによる分子内消光のため、強度は弱くなる。**C-H<sub>2</sub>P**で見られたようなカロテノイドからポルフィリンへの一重項励起エネルギー移動はほとんど見られなかった。

### 3.3 エネルギーレベルの見積り

14Bの場合のC-H<sub>2</sub>P、C-H<sub>2</sub>P-Im、C-ZnP、及びC-ZnP-Imのエネルギーレベルを見積もり、ダイアグラムにまとめた(図6)。ポルフィリンの励起一重項状態のエネルギーレベルは、Q bandの可視紫外吸収スペクトルの極大波長と、蛍光スペクトルの極大波長の平均波長より求めた。カロテノイドの励起一重項状態のエネルギーレベル(S<sub>2</sub>, <sup>1</sup>B<sub>u</sub>)は可視紫外吸収スペクトルより見積もった。最近になって、カロテノイドには許容遷移であるS<sub>2</sub>レベルよりも低エネルギーに禁制遷移の<sup>1</sup>A<sub>g</sub>状態があることが示されてきた。分光学的にこのS<sub>1</sub>レベルのエネルギーを決定することはできないが、上記の蛍光励起スペクトルの実験から、<sup>1</sup>H<sub>2</sub>P\*と<sup>1</sup>ZnP\*の間に位置すると推測した。また、電荷分離状態のTHF中のポテンシャルは、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中で測定した酸化還元電位(表5)からBornの式(1)を用いて換算した。

$$\Delta E = (E_{1/2}^{\text{ox}} - E_{1/2}^{\text{red}})_x + (e^2/\epsilon_x)(1/2r_1 + 1/2r_2 - 1/r_{12}) - (e^2/\epsilon)(1/2r_1 + 1/2r_2) \quad (1)$$

ここで、E<sub>1/2</sub><sup>ox</sup>、E<sub>1/2</sub><sup>red</sup>はCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中で測定した酸化還元電位(V)、ε<sub>x</sub>、εはそれぞれCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>、THFの誘電率(8.93, 7.58)、r<sub>1</sub>、r<sub>2</sub>はイオン対を形成しているカチオンとアニオンの半径(Å)、r<sub>12</sub>は2つのイオンの中心間の距離(Å)である。Corey-Pauling-Koltunモデルより、カロテノイド、ポルフィリン、ピロメリットイミドの半径rは、それぞれ、14.0, 4.8, 4.0Åと見積もった。カロテノイドは、ポリエン鎖が結合している芳香環までをひとつのユニットとした。また、r<sub>12</sub>は14Bの場合、CとPの間が18.0Å、PとImが11.8Å、CとImが28.0Åであった。



表5 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>における酸化還元電位

	$E_{1/2}^{\text{ox}}(\text{V})^{\text{a)}}$	$E_{1/2}^{\text{red}}(\text{V})^{\text{a)}}$
H <sub>2</sub> P	0.33	-2.01
ZnP	0.14	-2.16
C	0.12	-
Im	-	-1.37

a) V vs ferrocene/ferricenium, +0.45V vs SCE.

Redox potentials were measured by cyclic voltummetry at a Pt electrode, in dichloromethane containing 0.1M tetrabutylammonium perchlorate at 20°C.

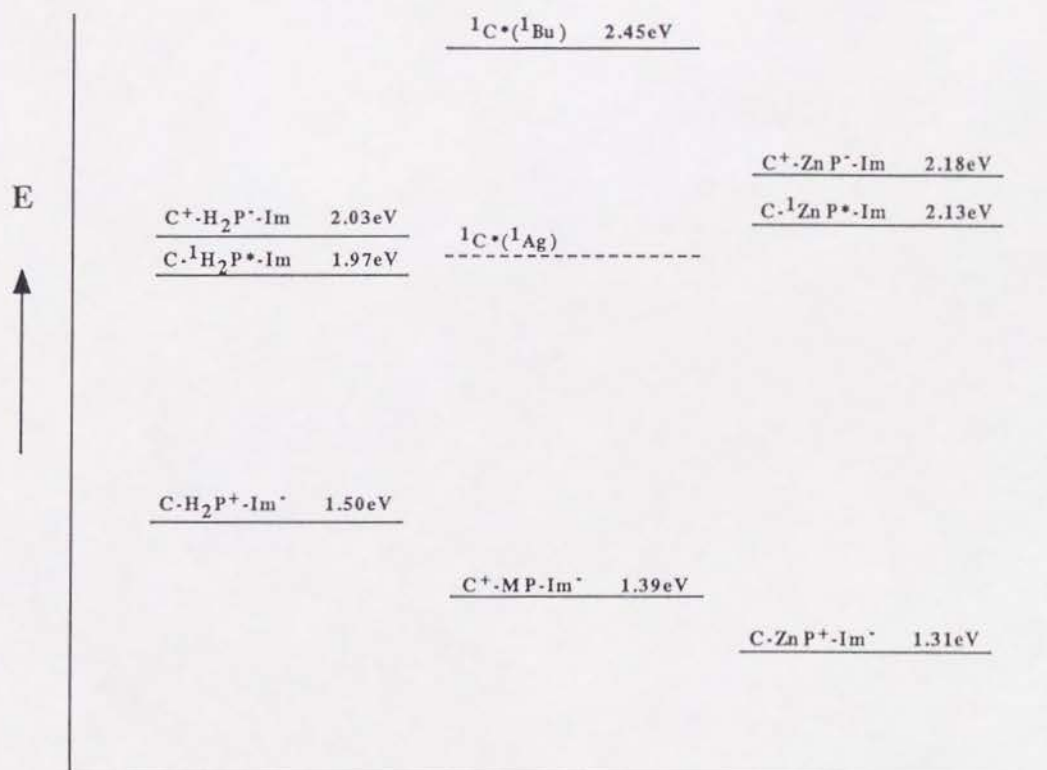


図6 C-H<sub>2</sub>P-Im(14B)及びC-ZnP-Im(14B)で見積もったエネルギーレベルダイアグラム



#### 4、カロテノイド結合ポルフィリンの分子内エネルギー移動と電子移動

##### 4.1 C-ZnP

###### 1) C-ZnP(14B)

カロテノイド結合亜鉛ポルフィリン(C-ZnP)では、分子内で、カロテノイド(C)によるポルフィリン(ZnP)の蛍光の消光が見られる。THF中では、参照化合物である zinc 5,15-bis-*p*-tolyl-2,8,12,18-tetrahexyl-3,7,13,17-tetramethylporphyrin (ZnP)の蛍光寿命は1.5nsであるが、C-ZnP(14B)では、その寿命は、83psである。

この、分子内消光のメカニズムを調べるために、ピコ秒過渡吸収スペクトルの測定を行なった。図7の(a)には、カロテノイド(C)のみが存在するときのスペクトルとして、参照化合物4-methyl-(7'-*apo*- $\beta$ -caroten-7'-yl)benzene(31)の過渡吸収スペクトルを示した。532nm(24ps)のレーザーパルスで励起すると、572nm付近の吸収と442, 468, 500nmのブリーチングが観測される。ブリーチングは、Cの基底状態での吸収に起因するものである。572nmの吸収はCの $S_n \leftarrow S_1$ 吸収と帰属されるが、その寿命は10ps以下と励起光のパルス幅に比べて遙かに短く、正確に求めることはできなかった。5ns後まで残っているブリーチングは、 $^3C^*$ に由来すると考えられるが、いまだ正確な帰属はついていない。

(b)にC-ZnP(14B)の過渡吸収スペクトルを示した。励起波長は、532nmで、CとZnPの両方を励起した。溶媒にはTHFを用いた。572nmの $^1C^*$ の $S_n \leftarrow S_1$ 吸収は2成分で解析され、その寿命はおよそ10psと70psであった。前者は、励起光によって直接励起された $^1C^*$ の寿命に相当する。後者は、 $^1ZnP^*$ からCへの一重項励起エネルギー移動により $^1C^*$ が生じ、その $S_n \leftarrow S_1$ 吸収が観測されたと考えられる。このことは、C-ZnP(14B)の蛍光寿命が83psであることと良く一致している。C-ZnP(14B)の $^1C^*$ の寿命は、 $^1ZnP^*$ の寿命より短いので、エネルギー移動の段階が律速となっており、 $^1ZnP^*$ の寿命に相当する減衰が観測された。なお、 $C^+$ の吸収スペクトルは、以下で述べるように、900nm以上の領域に強い吸収を持つが、そのような吸収はまったく観測されなかった。

C-ZnP(14B)をTHF中、585nmでZnPのみ励起すると、励起直後に $^1ZnP^*$ の $S_n \leftarrow S_1$

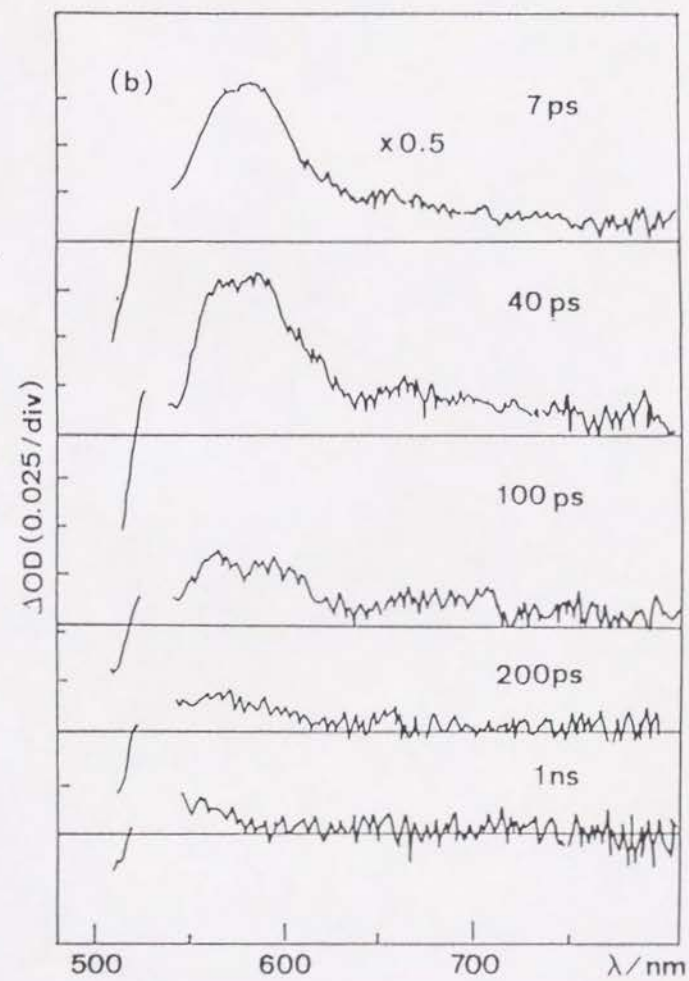
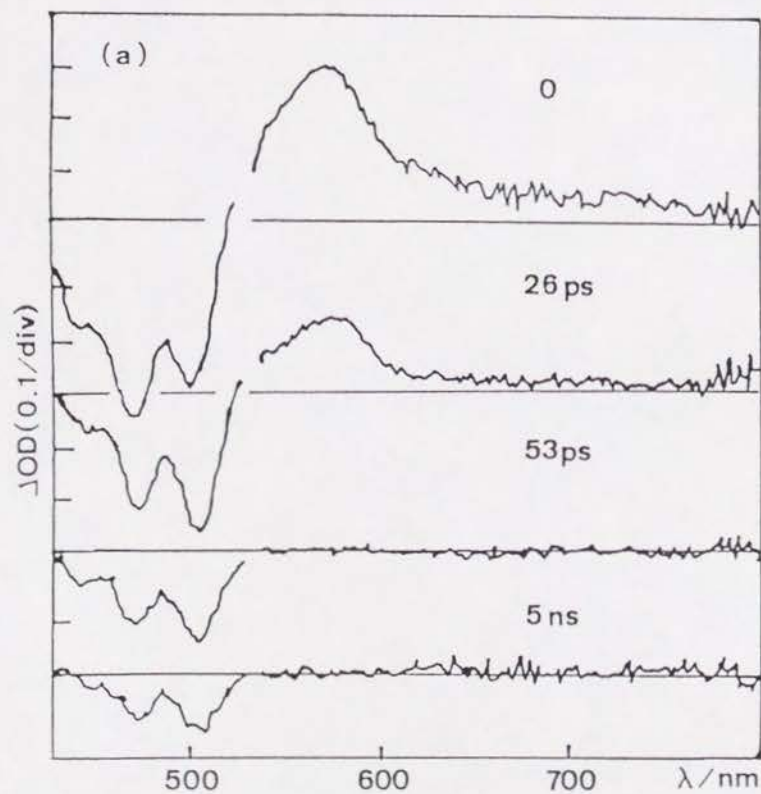


図7 (a)31 及び(b)C-ZnP(14B)のピコ秒時間分解過渡吸収スペクトル；溶媒THF；励起波長 532nm



吸収と $^1\text{C}^*$ の $\text{Sn} \leftarrow \text{S}_1$ 吸収を重ね合わせた形のスペクトルが現われ、640nm付近にはZnPの誘導放出が見られる(図8)。このスペクトルは、570nm付近と590nmにピークを持つ、70ps程度の寿命を持つ成分と、560nm以下の波長領域にピークを持つ長寿命成分とからなっている。70ps程度の寿命で、 $^1\text{ZnP}^*$ の $\text{Sn} \leftarrow \text{S}_1$ 吸収と $^1\text{C}^*$ の $\text{Sn} \leftarrow \text{S}_1$ 吸収を重ね合わせた形のスペクトルが減衰することから、 $^1\text{ZnP}^*$ からCへの一重項励起エネルギー移動が起こっていることが確認できた。また、 $^3\text{C}^*$ の吸収が530nm付近にピークを持つことが報告されているので<sup>3b)</sup>、560nm以下の波長領域にピークを持つ長寿命成分は、 $^3\text{C}^*$ の吸収であると考えられる。

## 2) C-ZnPの蛍光の分子内消光

C-ZnP(14B)では、 $^1\text{ZnP}^*$ からCへの一重項エネルギー移動によりZnPの蛍光が分子内消光された。ほかのスペーサーを持つC-ZnPについても蛍光寿命を測定したところ、表6のような結果になった。C-ZnP(P1)を除くほとんどのC-ZnPが2成分で解析され、表に示した寿命の成分に加え、1 ns程度の寿命を持つ成分が存在した。後者はカロテノイド部分が壊れた不純物に由来すると考えられる。短いほうの成分は、C-ZnP(14B)と同様に一重項エネルギー移動によりZnPの蛍光がCにより分子内消光されていると考え、分子内エネルギー移動速度 $k_1$ を、次の式(2)を用いて計算した。

$$k_1 = 1/\tau(\text{C-ZnP}) - 1/\tau(\text{ZnP}) \quad (2)$$

表6には、CとZnPとの中心間距離( $d_{\text{c-c}}$ )も併せて載せてあるが、 $d_{\text{c-c}}$ が短いからといって、必ずしもエネルギー移動速度が速いわけではない。例えば、C-ZnP(13B)とC-ZnP(14B)を比較した場合、C-ZnP(13B)の方が明らかにCとZnPとの空間的距離は近い。また、ポリエン鎖とポルフィリンをつなぐ炭素数もC-ZnP(13B)の方が少ないが、エネルギー移動速度はC-ZnP(14B)の方が4倍程度速い。吸収スペクトルの測定からも示唆されたように、カロテノイドの共役はスペーサーの芳香環まで広がっており、スペーサーがベンゼンの場合、カロテノイドの置換位置に対してオルト位やパラ位の方がメタ位よりも強く共役の効果が期待できる。従っ

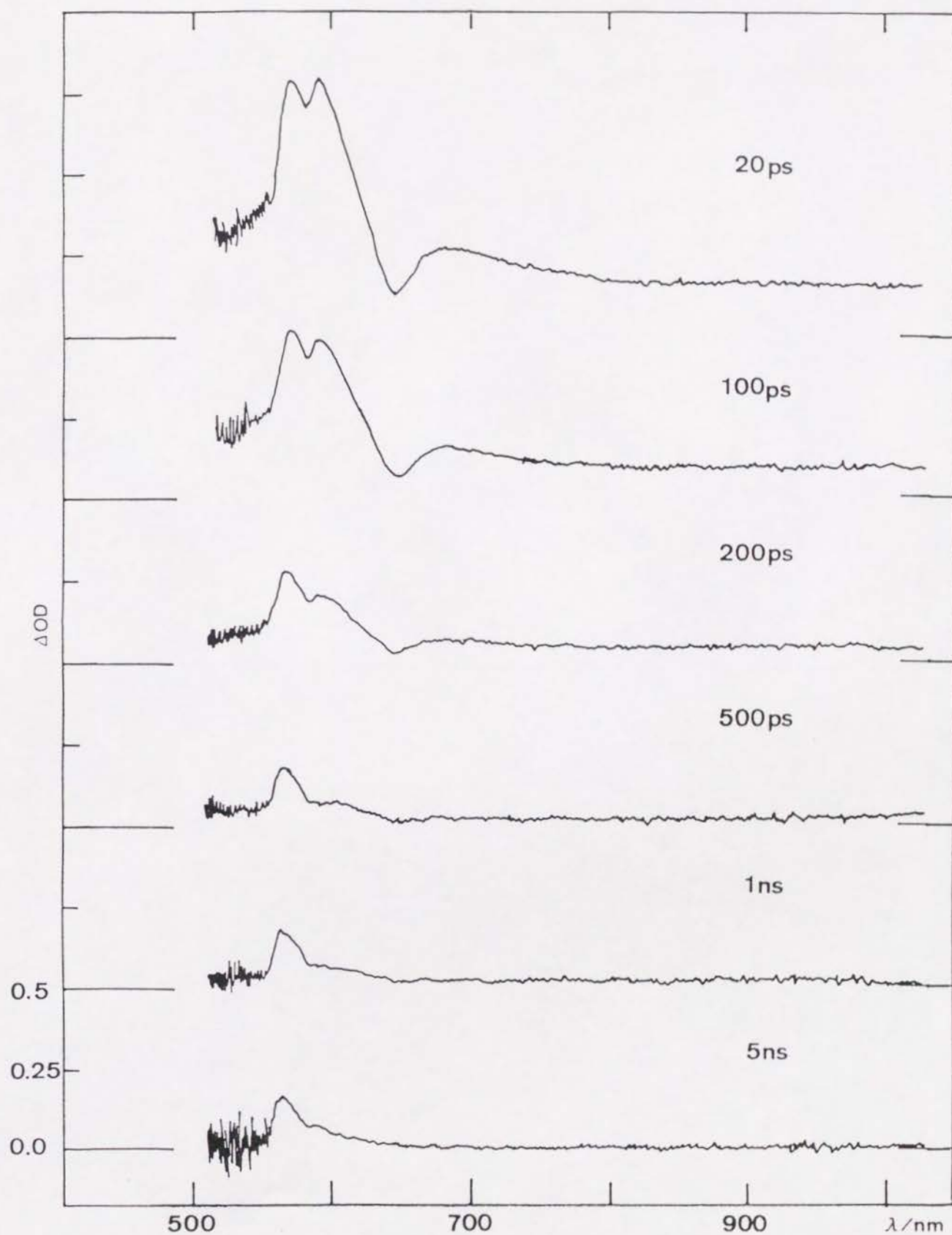


図8 C-ZnP(14B)のピコ秒時間分解過渡吸収スペクトル；溶媒THF；励起波長 585nm



表6 C-ZnPとC-H<sub>2</sub>Pの蛍光寿命とエネルギー移動速度

Sp	ZnP		H <sub>2</sub> P			d <sub>c-c</sub> (Å) <sup>5)</sup>
	τ(ps) <sup>1)</sup>	k <sub>1</sub> (sec <sup>-1</sup> ) <sup>2)</sup>	τ(ns) <sup>1)</sup>	k <sub>2</sub> (sec <sup>-1</sup> ) <sup>3)</sup>	k <sub>3</sub> (sec <sup>-1</sup> ) <sup>4)</sup>	
14B	83	1.1x10 <sup>10</sup>	0.85	2.8x10 <sup>9</sup>	5x10 <sup>10</sup>	19.0
13B	320	2.5x10 <sup>9</sup>	2.4	4.0x10 <sup>8</sup>	3x10 <sup>10</sup>	18.4
26N	210	4.1x10 <sup>9</sup>	1.7	7.5x10 <sup>8</sup>	4x10 <sup>10</sup>	20.6
27N	410	1.8x10 <sup>9</sup>	3.5	2.5x10 <sup>8</sup>	5x10 <sup>10</sup>	19.4
4P04	480	1.4x10 <sup>9</sup>	3.5	2.0x10 <sup>8</sup>	2x10 <sup>10</sup>	23.6
3P04	830	5.4x10 <sup>8</sup>	6.1	7.5x10 <sup>7</sup>	2x10 <sup>10</sup>	21.6
4P03	660	8.5x10 <sup>8</sup>	5.8	1.0x10 <sup>8</sup>	2x10 <sup>10</sup>	20.8
P1	910	4.3x10 <sup>8</sup>	6.8	5.0x10 <sup>7</sup>	1x10 <sup>10</sup>	19.2
1S5	660	8.5x10 <sup>8</sup>	6.7	7.5x10 <sup>7</sup>	1x10 <sup>10</sup>	21.4
1S6	600	1.0x10 <sup>9</sup>	6.2	1.0x10 <sup>8</sup>	3x10 <sup>10</sup>	18.6
AMD	660	8.5x10 <sup>8</sup>	8.2	2.5x10 <sup>7</sup>	1x10 <sup>10</sup>	25.6
ref. <sup>6)</sup>	1500	-	11	-	-	-

1) Fluorescence lifetimes in THF. λ<sub>ex</sub>=575nm.

λ<sub>em</sub>=585nm for C-ZnP and λ<sub>em</sub>=700nm for C-H<sub>2</sub>P.

2) Rate constants of singlet excitation energy transfer from C-<sup>1</sup>ZnP\* to <sup>1</sup>C\*-ZnP.

3) Intramolecular quenching rate constants of C-<sup>1</sup>H<sub>2</sub>P\*.

4) Rate constants of singlet excitation energy transfer from <sup>1</sup>C\*-H<sub>2</sub>P to C-<sup>1</sup>H<sub>2</sub>P\*.

5) Center-to-center distances between carotenoid and porphyrin.

6) 5,15-Bis-p-tolyl-2,7,12,17-terahexyl-3,8,13,18-tetramethylporphyrin.

て、スパーサーの芳香環とポルフィリンとの間の炭素-炭素結合を通じての電子的相互作用がエネルギー移動に寄与していると考え、**C-ZnP(14B)**の方が**C-ZnP(13B)**よりも分子内エネルギー移動の速度が速いことが説明できる。このことは、**C-ZnP(26N)**と**C-ZnP(27N)**を比較した場合にもあてはまり、**C-ZnP(26N)**の方が**C-ZnP(27N)**よりも分子内エネルギー移動の速度が2倍以上速いことと一致する。以上の結果より、ベンゼンやナフタレンで架橋した**C-ZnP**では、結合を通じての電子的相互作用がエネルギー移動に寄与していると考えられる。

### 3) **C-ZnP(P1)**

**C-ZnP(P1)**をTHF中、585nmで励起すると、励起直後には $^1\text{ZnP}^*$ の $\text{Sn} \leftarrow \text{S}_1$ 吸収と $^1\text{C}^*$ の $\text{Sn} \leftarrow \text{S}_1$ 吸収を重ね合わせた形の吸収が現われ、900nm以上の領域には、 $\text{C}^+$ が見られる(図9)。640nm付近には、**ZnP**の蛍光の誘導放出が見られる。励起後2nsあたりで、 $\text{C}^+$ と誘導放出は見えなくなるが、代わって $^3\text{ZnP}^*$ に由来する650から850nmにかけてのなだらかな吸収が見られ、これは5.5ns後まで残る。

図10に**C-ZnP(14B)**の600nmの吸収と、**C-ZnP(P1)**の600nm、940nmの吸収の時間変化を示した。**C-ZnP(14B)**の600nmの吸収は、1成分で減衰するのに対し、**C-ZnP(P1)**の600nmの吸収は数十ピコ秒と900ps程度の2成分で減衰する。900ps程度の成分は、 $^1\text{ZnP}^*$ から**C**へのエネルギー移動消光に対応していると考えられる。また、前者の数十ピコ秒の減衰と同程度の速度の減衰が、 $\text{C}^+$ の吸収(940nm)の時間変化においても観測されることから、 $^1\text{ZnP}^*$ から**C**への電子移動に起こっていること、 $\text{C}^+-\text{ZnP}^*(\text{P1})$ の逆電子移動の方が $^1\text{C}^*$ から**ZnP**への電子移動より速いことが示唆される。940nmには速い成分に加えてなだらかな減衰が見られ、後者は $^3\text{ZnP}^*$ に帰属できる。

**C-ZnP(14B)**では見られなかった電子移動消光が、**C-ZnP(P1)**ではエネルギー移動とともに起こることについては、ひとつの可能性として次のように考えられる。**C-ZnP(P1)**では、スパーサーにメチレンが入っているので、カロテノイドがポルフィリンに対して様々な角度をとることができる。そのためコンホメーショ

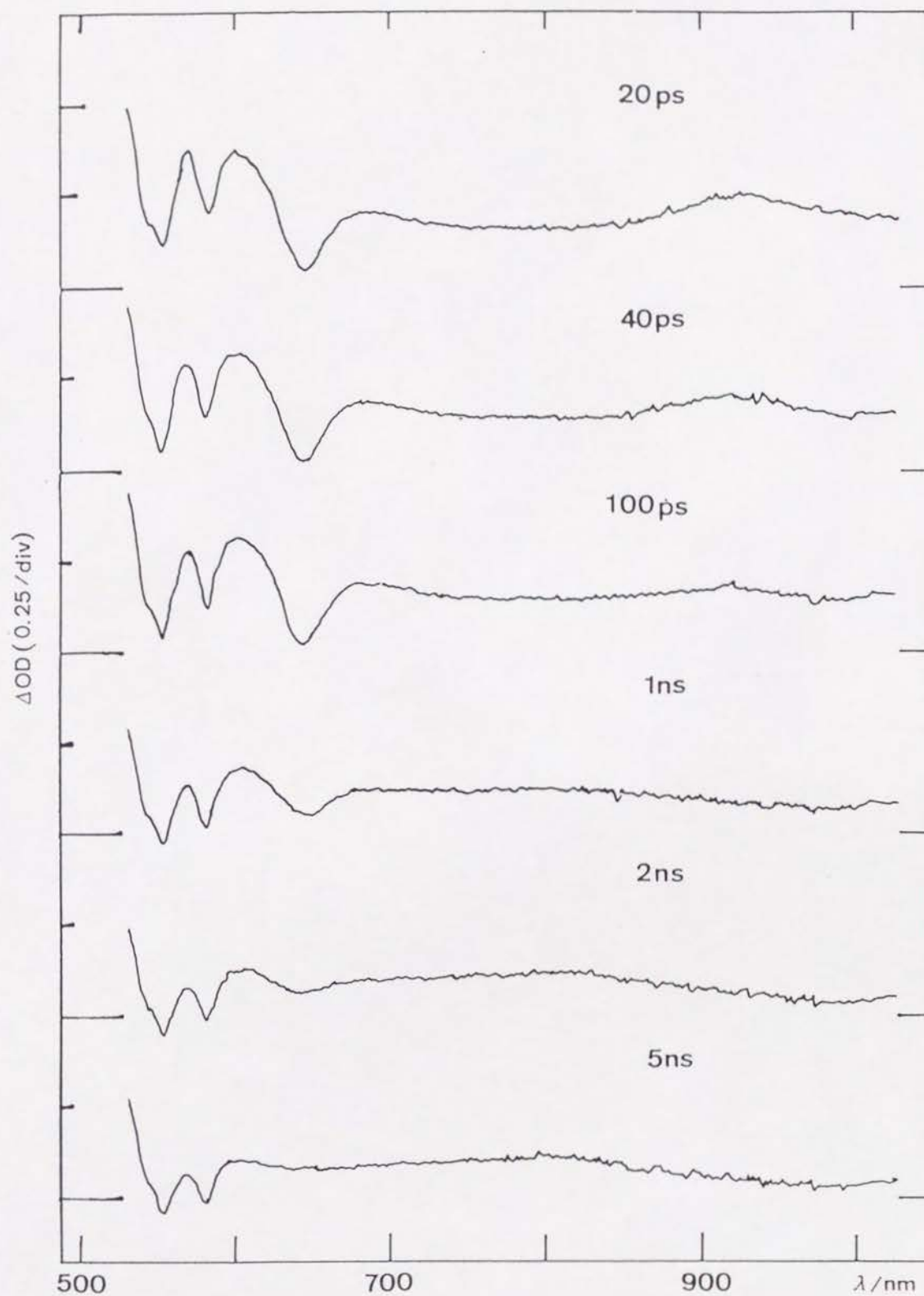


図9 C-ZnP(P1)のピコ秒時間分解過渡吸収スペクトル；溶媒THF；励起波長 585nm



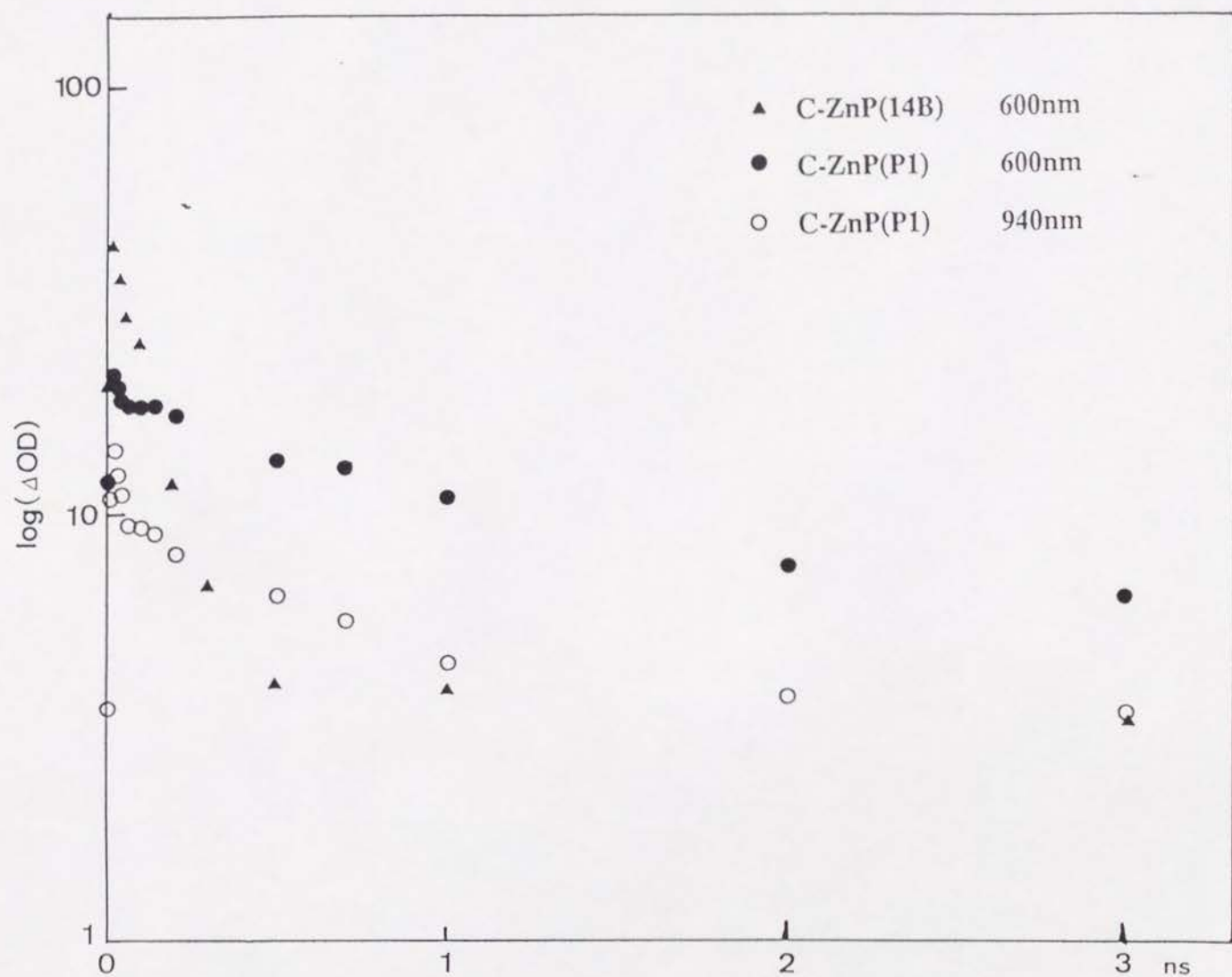


図10 C-ZnP(14B)及びC-ZnP(P1)の過渡吸収スペクトルの時間変化



ンによっては、電子移動の方が有利である可能性がある。

## 4.2 C-H<sub>2</sub>P

### 1) C-H<sub>2</sub>P(14B)

C-H<sub>2</sub>P(14B)の場合もC-ZnP(14B)の場合と同様に、CによるH<sub>2</sub>Pの蛍光の消光がみられる。また、同時に、C-H<sub>2</sub>P(14B)では<sup>1</sup>C\*からH<sub>2</sub>Pへの一重項エネルギー移動が、蛍光励起スペクトルの測定により観測された。

図11にC-H<sub>2</sub>P(14B)の可視紫外吸収スペクトルと蛍光励起スペクトルを示した。蛍光励起スペクトルはポルフィリンの蛍光(698nm)でモニターした。可視紫外吸収スペクトルと蛍光励起スペクトルの比較より、カロテノイドに吸収されたエネルギーのうちポルフィリンに移動した割合は35%であり、エネルギー移動の速度( $k_3$ )は、<sup>1</sup>C\*の寿命を10psとして計算すると $5.4 \times 10^{10} \text{sec}^{-1}$ と見積もられる(表6)。

一方、<sup>1</sup>H<sub>2</sub>P\*の蛍光の分子内消光のメカニズムを明らかにするために、C-H<sub>2</sub>P(14B)のピコ秒過渡吸収スペクトルを測定した。THF中、585nmの光でH<sub>2</sub>Pのみを励起した(図12)。励起直後に、<sup>1</sup>H<sub>2</sub>P\*のSn←S<sub>1</sub>吸収と、<sup>1</sup>C\*のSn←S<sub>1</sub>吸収の重ねあわせた形の吸収が現われる。その吸収が次第に減衰すると共に、540nm付近にピークを持つ吸収が現われ、5.5ns以上の寿命を持つ。660nmの吸収の時間変化から求めた過渡種の寿命は930psとなり、蛍光寿命の880psとよく一致している。

このスペクトルは、次のように解釈できる。C-ZnP(14B)の場合と同様に光励起により生じた<sup>1</sup>H<sub>2</sub>P\*から分子内一重項エネルギー移動により<sup>1</sup>C\*が生成する。しかし、<sup>1</sup>C\*の寿命は10ps以下であるためエネルギー移動の速度に比べて極めて速く、<sup>1</sup>C\*と<sup>1</sup>H<sub>2</sub>P\*の両方が同じ寿命、すなわち、<sup>1</sup>H<sub>2</sub>P\*の蛍光寿命で減衰している。

もし、電子移動による消光が同時に起きているとすると、上で<sup>1</sup>C\*の吸収が観測されるようにC\*とH<sub>2</sub>P\*の吸収が見えるはずである。とくに、C\*は、900nm以上の領域に非常に強い吸収を持つが、そのような吸収は、まったく観測されなかった。また、5.5ns以上の寿命を持つ、540nm付近の吸収は、<sup>3</sup>C\*の吸収に帰属されると考えられる。

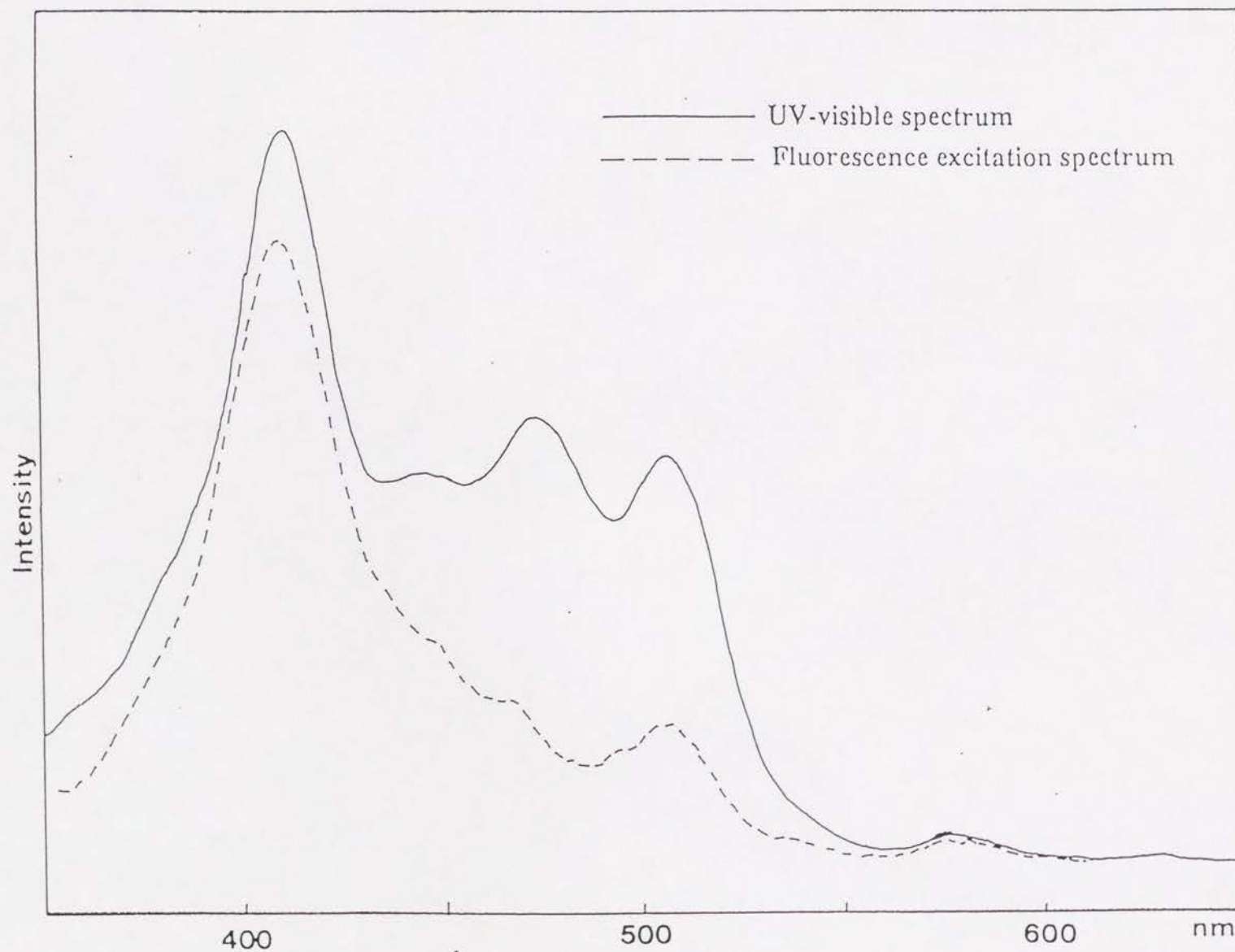


図11 C-H<sub>2</sub>P(14B)の可視紫外吸収スペクトルと蛍光励起スペクトル； 溶媒THF。蛍光励起スペクトルの観測波長は698nm。

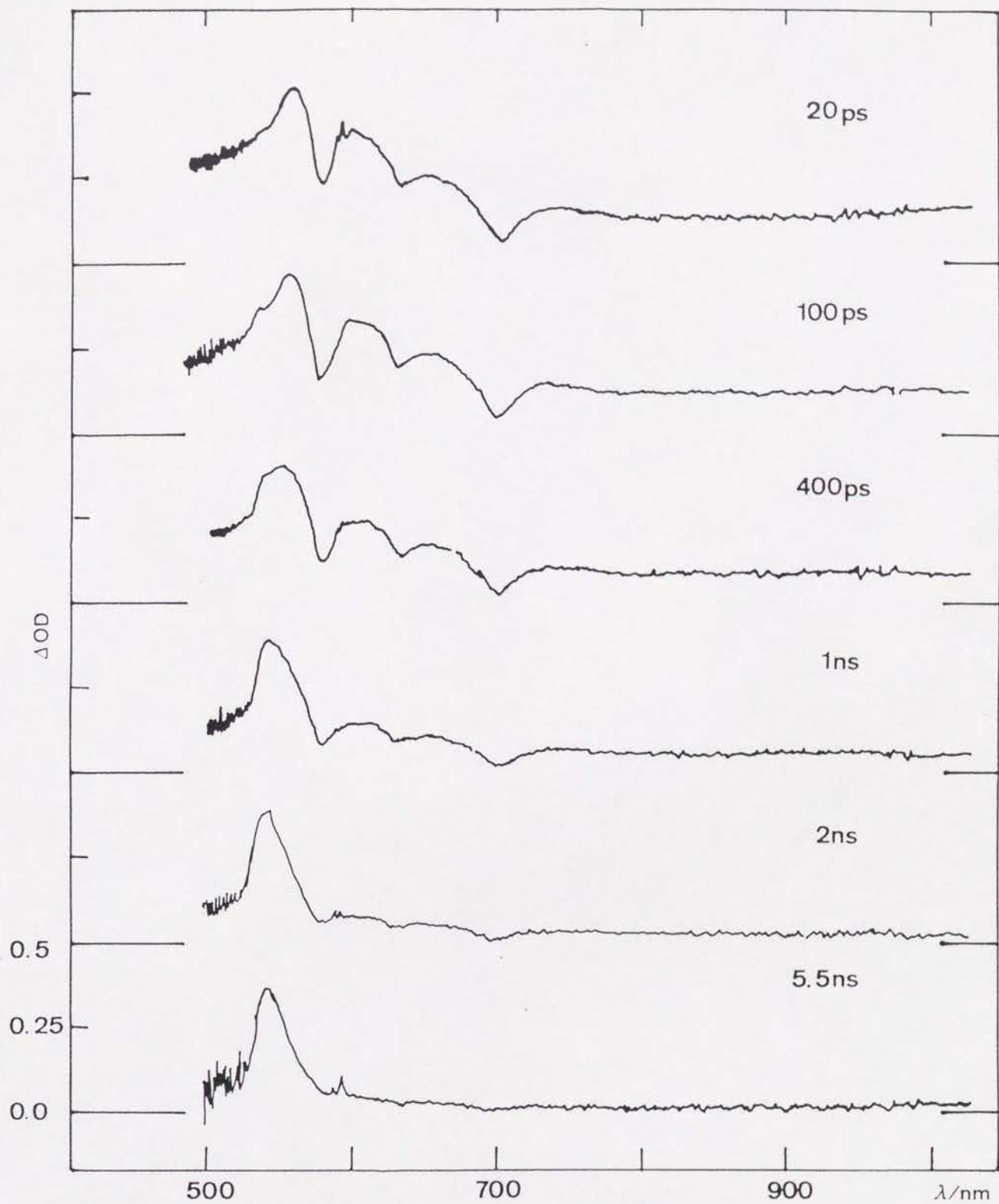


図12  $C-H_2P(14B)$ のピコ秒時間分解過渡吸収スペクトル；溶媒THF；励起波長 585nm



## 2) C-H<sub>2</sub>Pの蛍光の分子内消光

表6にC-H<sub>2</sub>PのTHF中における蛍光寿命の測定結果をまとめた。

C-H<sub>2</sub>P(P1)を除いては、2成分または3成分で解析された。数nsの寿命を持つ成分が、エネルギー移動消光に由来していると考えられる。C-H<sub>2</sub>Pでは、<sup>1</sup>H<sub>2</sub>P\*からCへのエネルギー移動と、<sup>1</sup>C\*からH<sub>2</sub>Pへのエネルギー移動が同時に起こるため (Scheme 11)、C-<sup>1</sup>H<sub>2</sub>P\*の濃度の時間変化は、次式で表される<sup>22)</sup>。

$$[C-^1H_2P^*] = C_1 \exp(-at) + C_2 \exp(-bt) \quad (3)$$

$$a = 1/2[k_2 + k_3 + k_4 + k_5 + \{(k_2 - k_3 + k_4 - k_5)^2 + 4k_2k_3\}^{1/2}] \quad (4)$$

$$b = 1/2[k_2 + k_3 + k_4 + k_5 - \{(k_2 - k_3 + k_4 - k_5)^2 + 4k_2k_3\}^{1/2}] \quad (5)$$

ここで、 $k_2$ ,  $k_3$ はそれぞれ<sup>1</sup>H<sub>2</sub>P\*からCへのエネルギー移動速度、及び、<sup>1</sup>C\*からH<sub>2</sub>Pへのエネルギー移動速度であり、 $k_4^{-1}$ ,  $k_5^{-1}$ はそれぞれ、<sup>1</sup>H<sub>2</sub>P\*の寿命(11ns)と<sup>1</sup>C\*の寿命(10ps)を表す。エネルギー移動速度 $k_3$ は蛍光励起スペクトルと、可視紫外吸収スペクトルの比較からおおまかに見積もることができる(表6)。蛍光寿命の測定で求められるのは、a及びbだが、実際にはbの値は数ps程度となり、今回の蛍光寿命の測定では決定できなかった。それぞれを式(4)に代入して $k_2$ を求めた。結果は表6にまとめた。

C-H<sub>2</sub>PとC-ZnPのポルフィリンからカロテノイドへのエネルギー移動速度をスペーサーごとに比較すると、C-ZnPのほうがそれぞれ約7~10倍速いことがわかる。C-ZnPで見られたように、C-H<sub>2</sub>PでもC-H<sub>2</sub>P(13B)よりC-H<sub>2</sub>P(14B)の方が、またC-H<sub>2</sub>P(27N)よりC-H<sub>2</sub>P(26N)の方が、エネルギー移動の速度が速い。このことから、C-H<sub>2</sub>PとC-ZnPの蛍光の分子内消光が同じメカニズムで起こっていることが考えられる。

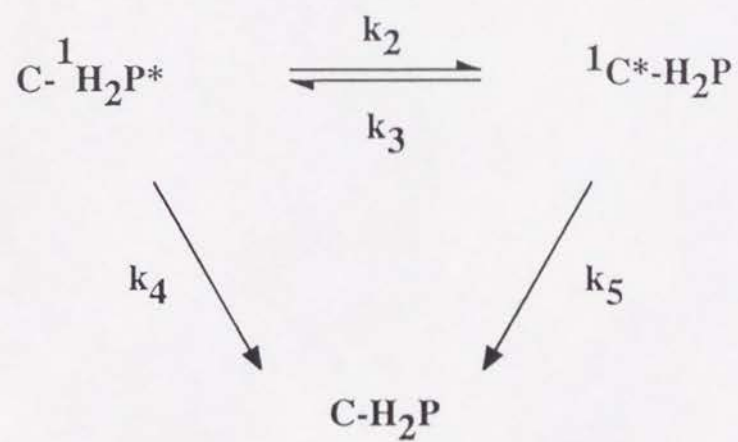
## 3) C-H<sub>2</sub>P(P1)

C-H<sub>2</sub>P(P1)についても、C-H<sub>2</sub>P(14B)の場合と同様の測定を行なった。

<sup>1</sup>C\*からH<sub>2</sub>Pへの一重項エネルギー移動は、C-H<sub>2</sub>P(14B)に比べて、明かに遅くなっていることが、蛍光励起スペクトルの測定より、明らかである。また、THF



Scheme 11



中、585nmで励起して測定した、ピコ秒の過渡吸収スペクトルを図13に示した。励起直後より、 $^1\text{H}_2\text{P}^*$ の $\text{Sn} \leftarrow \text{S}_1$ 吸収と $^1\text{C}^*$ の $\text{Sn} \leftarrow \text{S}_1$ 吸収を重ね合わせた形のスペクトルが観測され、強度は時間とともに弱くなるが、5.5 ns後まで形はほぼ一定であった。このことは、 $\text{C-H}_2\text{P(P1)}$ の蛍光寿命が6.8 nsであることと、矛盾しない。これは、 $^1\text{H}_2\text{P}^*$ と、 $^1\text{H}_2\text{P}^*$ からの一重項エネルギー移動により生成した、 $^1\text{C}^*$ とが、同じ時定数で減衰していることを示す。900 nmより長波長の領域には、わずかながら $\text{C}^*$ の吸収が観測され、イオン対 $\text{C}^+-\text{H}_2\text{P}^-(\text{P1})$ も生成していることを示す。しかし、イオン対の生成速度に比べて逆電子移動が速いため、あるいは、イオンの生成量が少ないため、 $\text{C}^*$ の吸光係数自体は大きいにもかかわらず、実際にはほとんど見えなかったものと考えられる。以上のことから、 $\text{C-H}_2\text{P(P1)}$ では、 $^1\text{H}_2\text{P}^*$ の分子内消光は、一重項エネルギー移動と電子移動の両方で起こっていると考えられるが、その割合や、各々の速度定数について、正確な値を求めることはできなかった。

Gust, Mooreらは、カロテノイドがテトラアリルポルフィリンと、アミド、エステル、エーテルで結合しているモデル化合物を合成しており、そのポルフィリンの分子内蛍光消光のメカニズムについては、酸化還元電位や励起状態のエネルギーの見積りから、電子移動ではないかと報告している。エネルギーの見積りからは、彼らの系では電子移動も可能であるが、まだ、スペクトル的な証拠は得られていない。

一方、申請者らが合成した $\text{C-H}_2\text{P}$ では、3章で述べたように、 $^1\text{H}_2\text{P}^*$ のエネルギーレベルは1.97 eV、電荷分離状態( $\text{C}^+-\text{H}_2\text{P}^-$ )は2.07 eV、と見積もられるので、電子移動は起こりにくいと考えられる。しかし、 $\text{C-H}_2\text{P(P1)}$ の様に共役が完全に切れている場合には、電子移動も起こっていることが、スペクトル的に観測された。

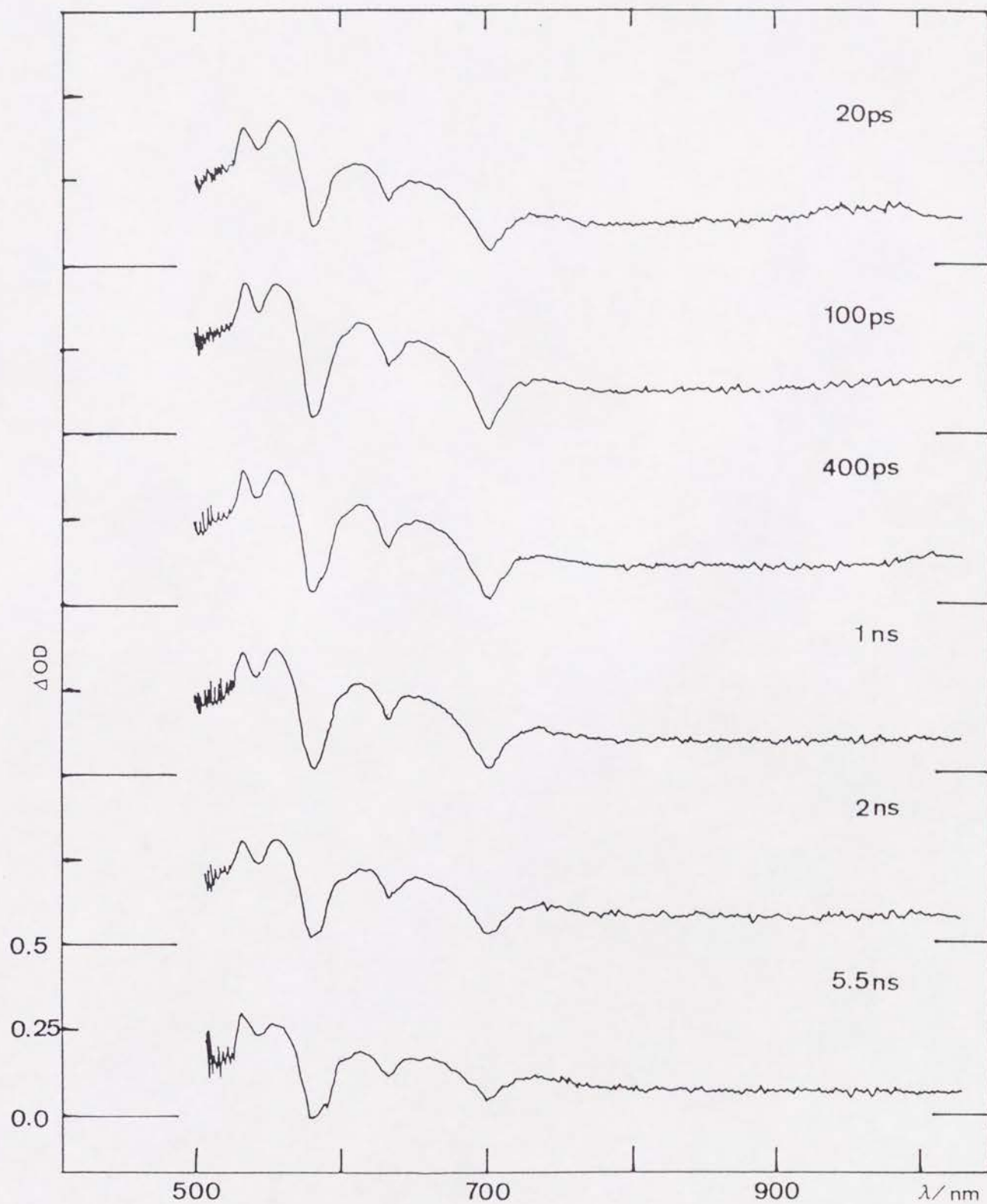


図13 C-H<sub>2</sub>P(P1)のピコ秒時間分解過渡吸収スペクトル；溶媒THF；励起波長 585nm

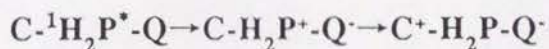


## 5、カロテノイドーポルフィリンーピロメリット化合物の分子内光励起電子移動反応

### 5.1 C-H<sub>2</sub>P-Im

THF中、532nmで光励起し、CとH<sub>2</sub>Pの両方を励起すると、数十ピコ秒でC<sup>+</sup>の吸収(>900nm)とIm<sup>•</sup>の吸収(715nm)の生成がみられ、同じ時間領域に、446, 470, 505nmのbleachingも観測された(図14)。これらの過渡吸収は、分子内の電荷分離状態、C<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>P-Im<sup>•</sup>に相当する。またこのイオン種は、15nsの寿命を持つ。

Gustらによって報告されているカロテノイドーポルフィリンーキノン化合物(C-H<sub>2</sub>P-Q)では、まず、<sup>1</sup>H<sub>2</sub>P<sup>•</sup>とQのあいだで、光励起電子移動反応が起こり、つづいてH<sub>2</sub>P<sup>+</sup>へCから電子が移動して、電荷分離状態が得られる。式で書くと次のようになる。



しかし、C-H<sub>2</sub>P-Im(14B)では、<sup>1</sup>H<sub>2</sub>P<sup>•</sup>からImへの電子移動が、 $9.2 \times 10^7 \text{sec}^{-1}$ と遅いので、この速いイオン種の生成には、別のメカニズムが関与していると考えられる。

この点を更に検討するために、585nmを励起光に用いてH<sub>2</sub>Pのみを励起して、検討した。図15に示したように、励起後、 $\tau=700\text{ps}$ の速度で、イオン種の生成が見えた。この値は、C-H<sub>2</sub>P-Im(14B)の蛍光寿命、770psと良く一致している(表7)。従って、このイオン種は、<sup>1</sup>H<sub>2</sub>P<sup>•</sup>からCへの一重項励起エネルギー移動で<sup>1</sup>C<sup>•</sup>が生成した後に、<sup>1</sup>C<sup>•</sup>からImへの電子移動により生成していると考えられ、律速段階は、<sup>1</sup>H<sub>2</sub>P<sup>•</sup>からCへのエネルギー移動である。この実験では、数十ピコ秒のイオン種の生成が見られないことから、532nm励起の実験において見られた数十ピコ秒の時定数でのイオンの立ち上がりは<sup>1</sup>C<sup>•</sup>からImへの電子移動であることがわかった。585nmでポルフィリンのみを励起すると、<sup>1</sup>H<sub>2</sub>P<sup>•</sup>からCへの一重項励起エネルギー移動が律速段階になる。CからImへは、中心間距離で28 Å、最近接距離(edge-to-edge)でも14 Åもあり、この間で数十ピコ秒の時定数で遠距離電子移動していることになり、実に驚くべき結果である。



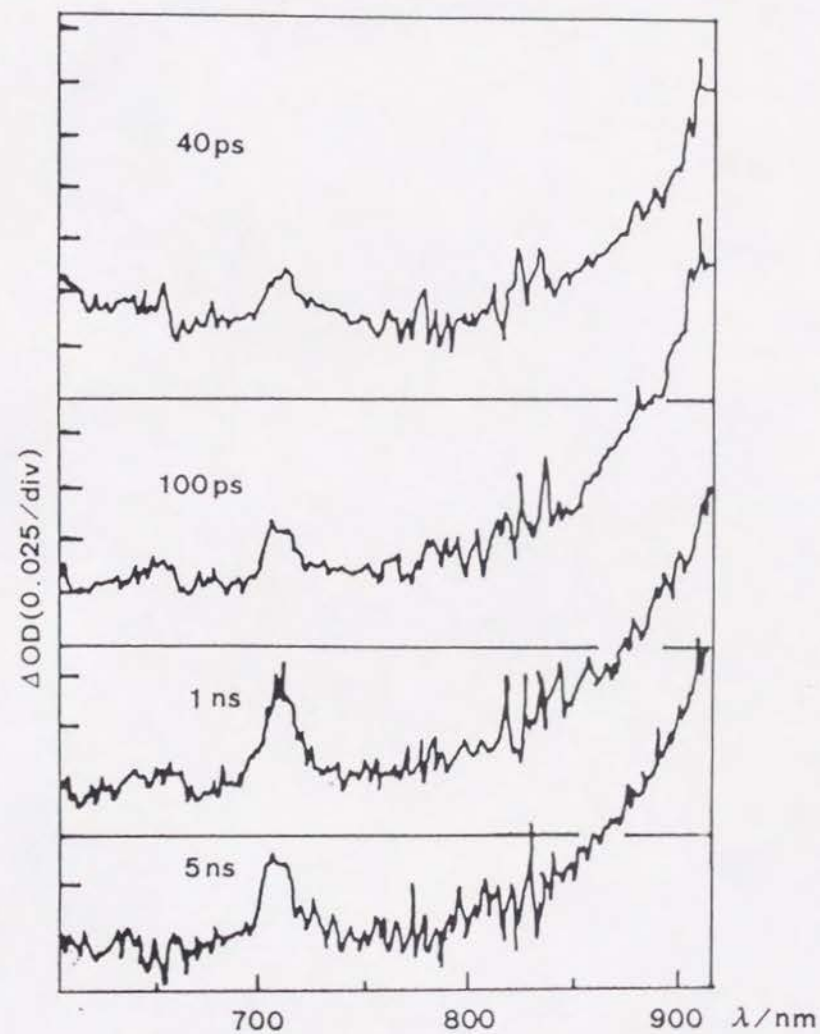
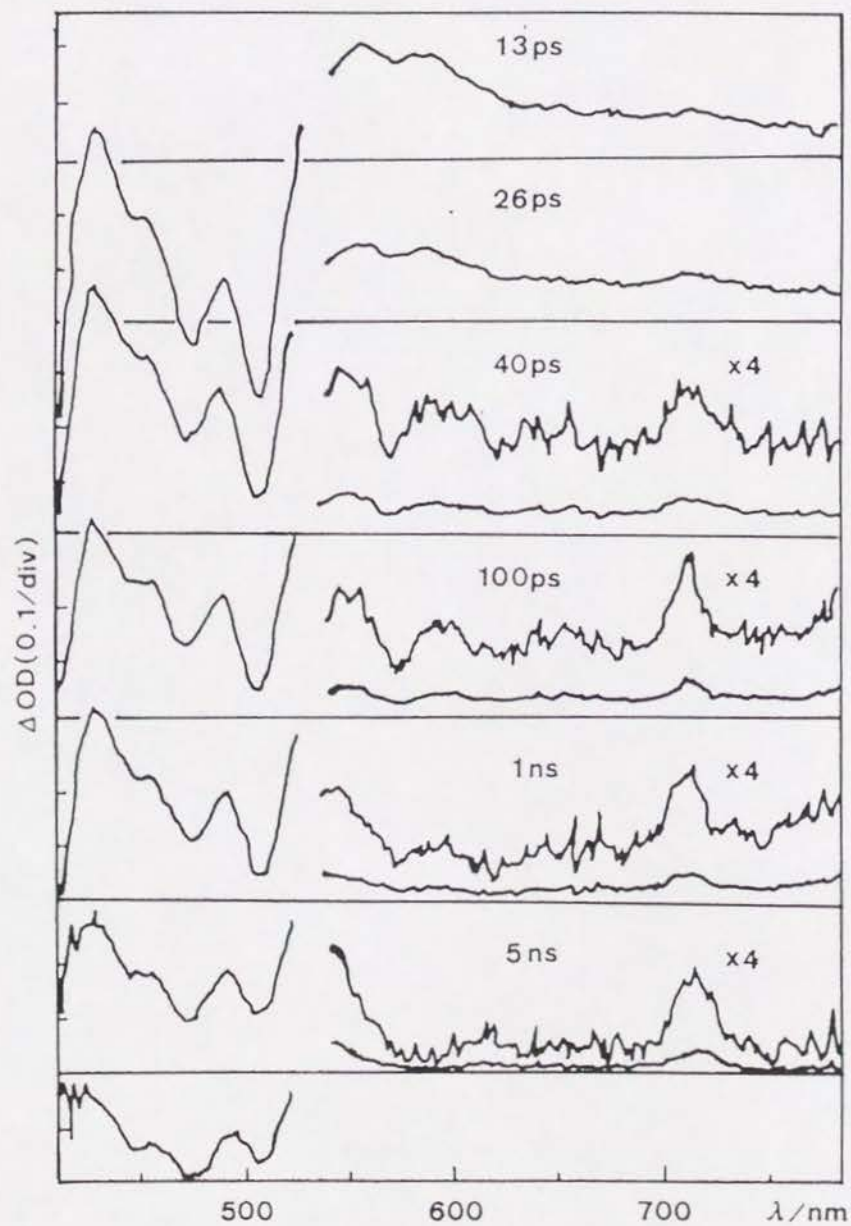


図14 C-H<sub>2</sub>P-Im(14B)のピコ秒時間分解過渡吸収スペクトル；溶媒THF；励起波長532nm

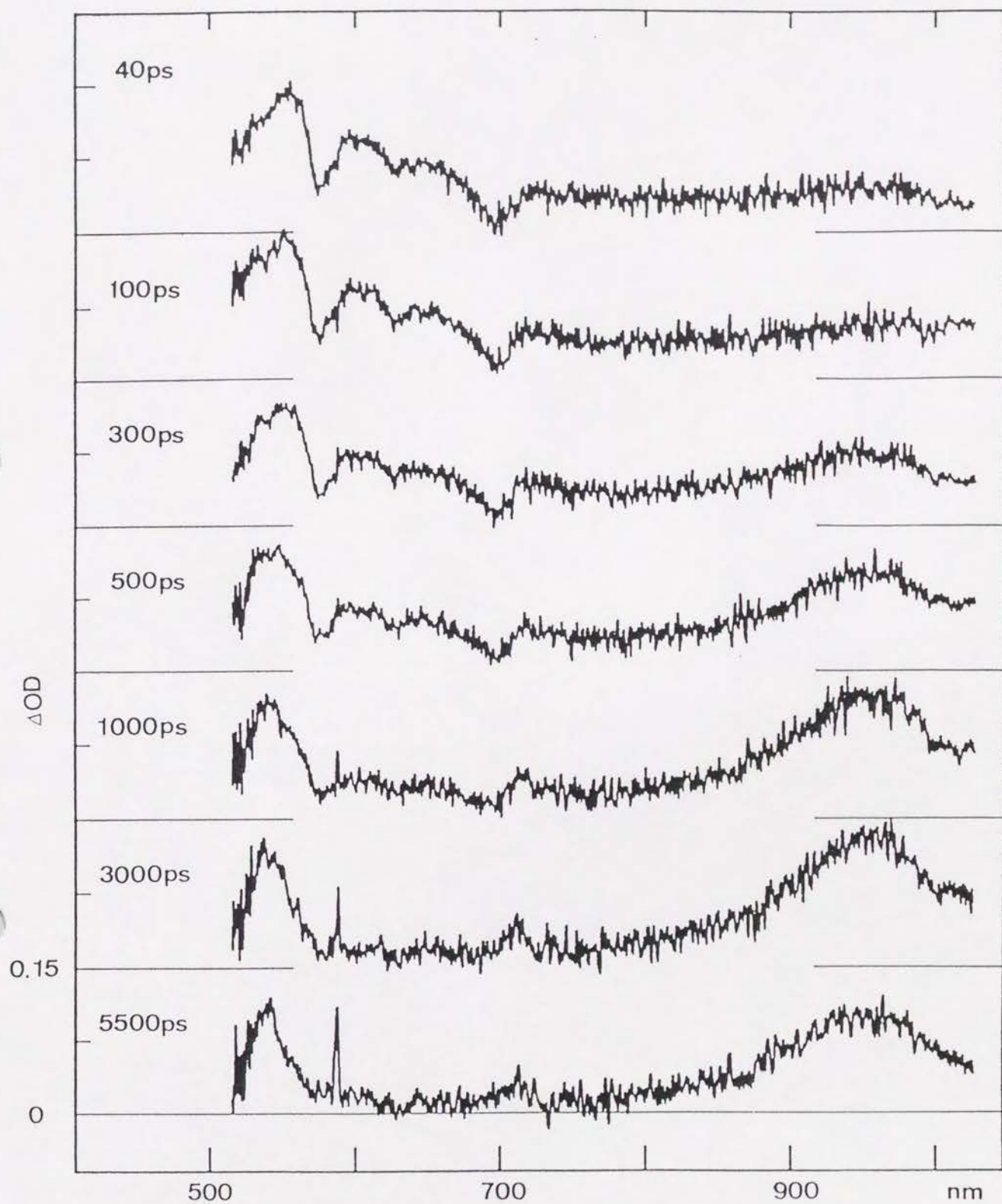


図15 C-H<sub>2</sub>P-Im(14B)のピコ秒時間分解過渡吸収スペクトル；溶媒THF；励起波長585nm

表7 C-H<sub>2</sub>P-Im, C-ZnP-ImのTHFにおける蛍光寿命

	ZnP(ps)	H <sub>2</sub> P(ns)
MP	1500	11
MP-Im	72	5.2
C-MP-Im(14B)	44	0.77
C-MP-Im(P1)	56	3.6
C-MP-Im(AMD)	65	4.4



**C-H<sub>2</sub>P-Im(14B)**の場合、前述したように、**C**と**H<sub>2</sub>P**の間に炭素-炭素結合を通じた電子的相互作用がある。このためこのような電子移動が実現したと考えることもできる。また、エネルギーダイアグラムに示したように(図6)、**C<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>P<sup>+</sup>-Im**という状態が、エネルギー的に<sup>1</sup>**C<sup>\*</sup>**よりもわずかに上に位置しており、この状態をvirtual stateとしてsuperexchange型の電子移動が起きていると考えることもできる。状態、i, m, nの間の相互作用のマトリックスエレメント $V_s$ は式(6)で表すことができる<sup>23)</sup>。

$$V_s = \frac{V_{im} V_{mn}}{\Delta E_{im}} \quad (6)$$

ここで、iが始状態、mがvirtual state、nが終状態であり、 $V_{im}$ ,  $V_{mn}$ はそれぞれi状態とm状態の間のマトリックスエレメント、m状態とn状態の間のマトリックスエレメント、また、 $\Delta E_{im}$ はi状態とm状態の自由エネルギー差である。superexchange相互作用による電子移動の速度は、 $V_s^2$ に比例する。この場合、i状態として<sup>1</sup>**C<sup>\*</sup>-H<sub>2</sub>P-Im**、m状態として**C<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>P<sup>+</sup>-Im**、n状態として**C<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>P-Im<sup>\*</sup>**を考えると、 $\Delta E_{im}$ はかなり小さい値であり、 $V_s$ が大きな値を取ることが予想できる。

**C-H<sub>2</sub>P-Im(P1)**を585nmで光励起すると、2-3ns後にイオンの生成が観測され始め、5.5ns後にもまだ、Qバンドのブリーチングがみえる。この現象は、この化合物の蛍光寿命が3.6nsであることと一致している。この場合は、<sup>1</sup>**H<sub>2</sub>P<sup>\*</sup>**から**Im**への電子移動と、**C**への一重項エネルギー移動、さらに**C**への電子移動とが同程度の速度なので、この3つのパスから競争的に電荷分離状態、**C<sup>+</sup>-H<sub>2</sub>P-Im<sup>\*</sup>**、が生成する。一方**C-H<sub>2</sub>P-Im(P1)**を532nmで光励起すると、**C-H<sub>2</sub>P-Im(14B)**の場合と同様に数十ピコ秒のイオンの立ち上がりが見られた。これは、やはり直接励起された<sup>1</sup>**C<sup>\*</sup>**から**Im**へ数十ピコ秒の時定数で遠距離電子移動していることを示す結果である。同様な結果が**C-H<sub>2</sub>P-Im(AMD)**でも得られている。**C-H<sub>2</sub>P-Im(P1)**はカロテノイドとポルフィリンの共役がほとんどないので、この遠距離電子移動はsuperexchange型のメカニズムによる電子移動であると考えられる。



## 5.2 C-ZnP-Im

C-ZnP-Im(14B)は、THF中、532nmで光励起すると、 $\tau=40\text{ps}$ で、 $\text{Im}^{\cdot-}$ の吸収(715nm)が立ち上がり、 $\tau=100\text{ps}$ で基底状態に戻る。図16に、C-H<sub>2</sub>P-Im(14B)とC-ZnP-Im(14B)の $\text{Im}^{\cdot-}$ 吸収の時間変化を示した。カロテノイドのついていないZnP-Imでは、 $^1\text{ZnP}^*$ からImへの電子移動が、 $k=1.7\times 10^{10}\text{sec}^{-1}$ で、また $\text{Im}^{\cdot-}$ から $\text{ZnP}^+$ への逆電子移動が $k=9.3\times 10^9\text{sec}^{-1}$ で起こり、これらの値は、C-ZnP-Im(14B)における電子移動の速度とほとんど等しい。このことから、Cから $\text{ZnP}^+$ への電子移動は起こらないと考えられる。

C-ZnP-Im(14B)において、 $^1\text{ZnP}^*$ からImへの電子移動と $^1\text{ZnP}^*$ からCへのエネルギー移動が、独立の反応であるならば、C-ZnP-Im(14B)の蛍光寿命 $\tau_c$ は、C-ZnP(14B)、ZnP-Im、ZnPの蛍光寿命 $\tau_a(=83\text{ps})$ 、 $\tau_b(=72\text{ps})$ 、 $\tau_0(=1.5\text{ns})$ を用いて、次のように書き表すことができる。

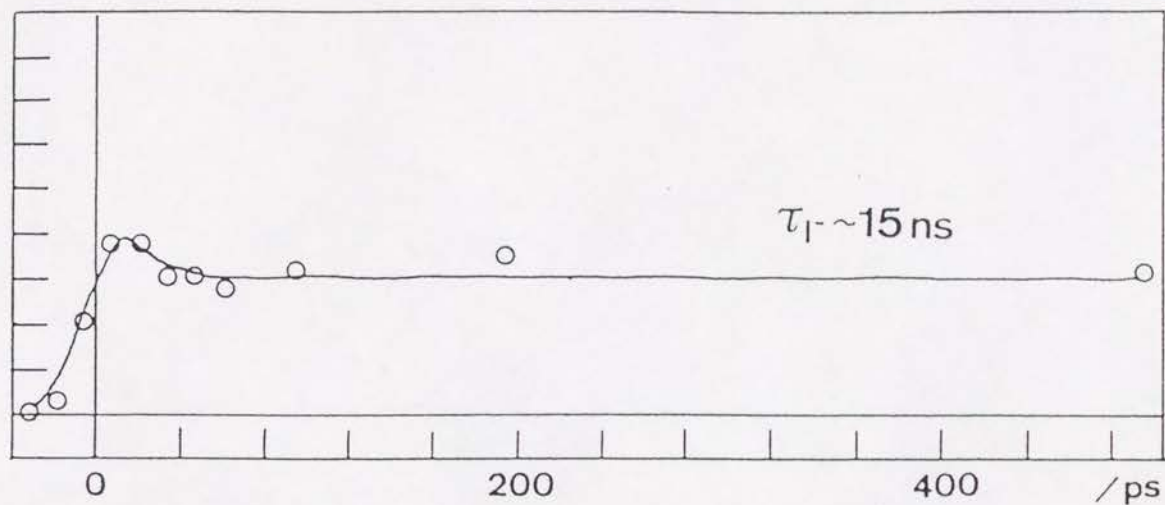
$$\tau_c^{-1} = \tau_a^{-1} + \tau_b^{-1} + \tau_0^{-1} \quad (7)$$

実測値を代入すると、 $\tau_c$ は40psであり、 $\text{Im}^{\cdot-}$ の立ち上がり、及び、C-ZnP-Im(14B)の蛍光寿命の実測値、44psと良く一致する(表7)。

C-ZnP-Im(P1)は、532nm励起で測定すると、励起直後から、 $\text{ZnP}^+$ 、 $\text{Im}^{\cdot-}$ 、および $\text{C}^+$ の3種類の吸収が見られた(図17(a))。それぞれを、時間に対してプロットすると、図17(b)のようになる。 $\text{ZnP}^+(665\text{nm})$ は140ps程度の寿命で減衰し、 $\text{C}^+(930\text{nm})$ は5nsまではっきり吸収が残っている。それぞれの減衰は1成分とみなすことができる。 $\text{Im}^{\cdot-}(715\text{nm})$ は両者を重ねたような2成分で減衰する。どの吸収も急速に立ち上がっており、 $\text{C}^+\text{-ZnP-Im}^{\cdot-}(\text{P1})$ と $\text{C-ZnP}^+\text{-Im}^{\cdot-}(\text{P1})$ のinterconversionは起きていないと考えられる。

この化合物を585nmで励起すると、 $\text{C}^+$ は見られず、565nmの $^1\text{ZnP}^*$ の $\text{Sn}\leftarrow\text{S}_1$ 吸収は $\tau=45\text{ps}$ で減衰し、715nmの $\text{Im}^{\cdot-}$ はC-ZnP-Im(14B)と同じように $\tau=40\text{ps}$ で立ち上がり、 $\tau=100\text{ps}$ で減衰する。これらの結果をまとめると、C-ZnP-Im(P1)では、 $^1\text{C}^*$ から $\text{C}^+\text{-ZnP-Im}^{\cdot-}(\text{P1})$ が、 $^1\text{ZnP}^*$ から $\text{C-ZnP}^+\text{-Im}^{\cdot-}(\text{P1})$ が、それぞれ数十ピコ秒の時定数で生成し、 $\text{C}^+\text{-ZnP-Im}^{\cdot-}(\text{P1})$ は5ns以上の寿命を持ち、 $\text{C-ZnP}^+\text{-Im}^{\cdot-}(\text{P1})$ は100ps程度の寿命で減衰することがわかる。

C-H<sub>2</sub>P-Im(14B)



C-ZnP-Im(14B)

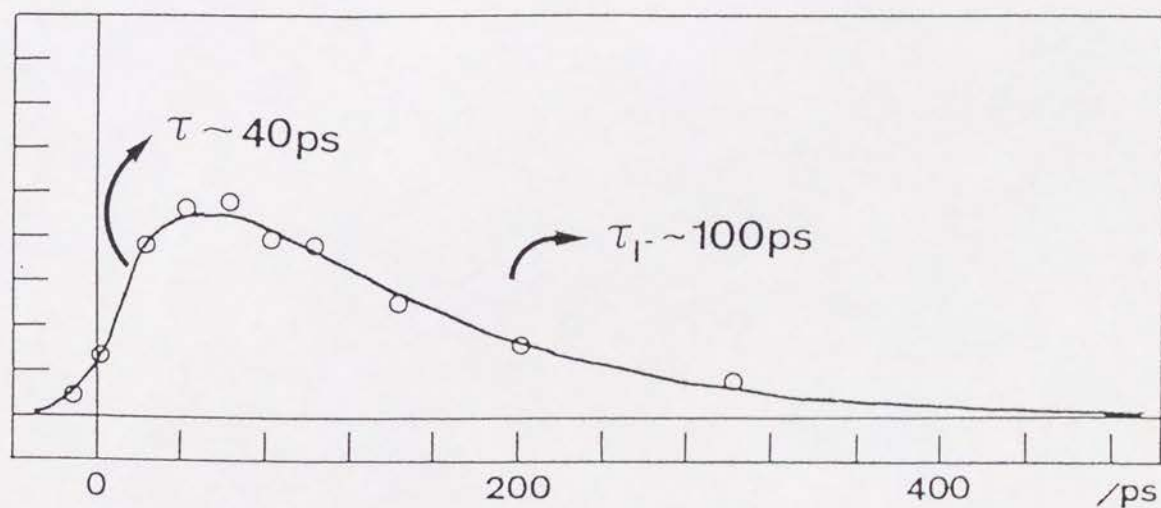


図16 C-H<sub>2</sub>P-Im(14B)及びC-ZnP-Im(14B)のTHFにおける $\text{Im}^\bullet$ の過渡吸収スペクトルの時間変化

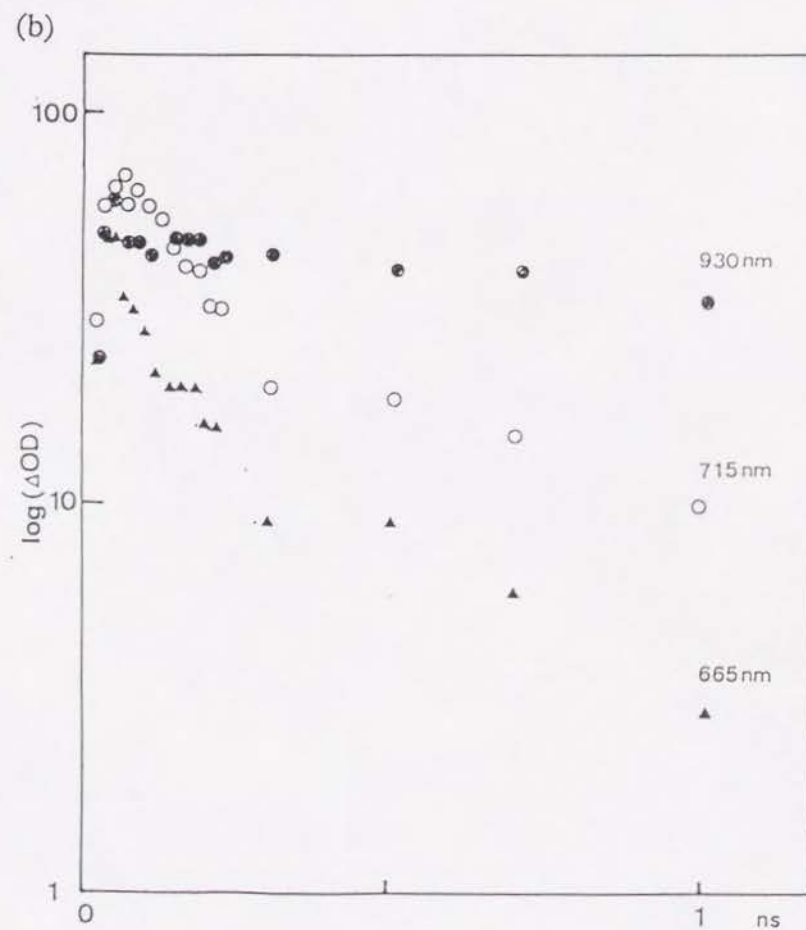
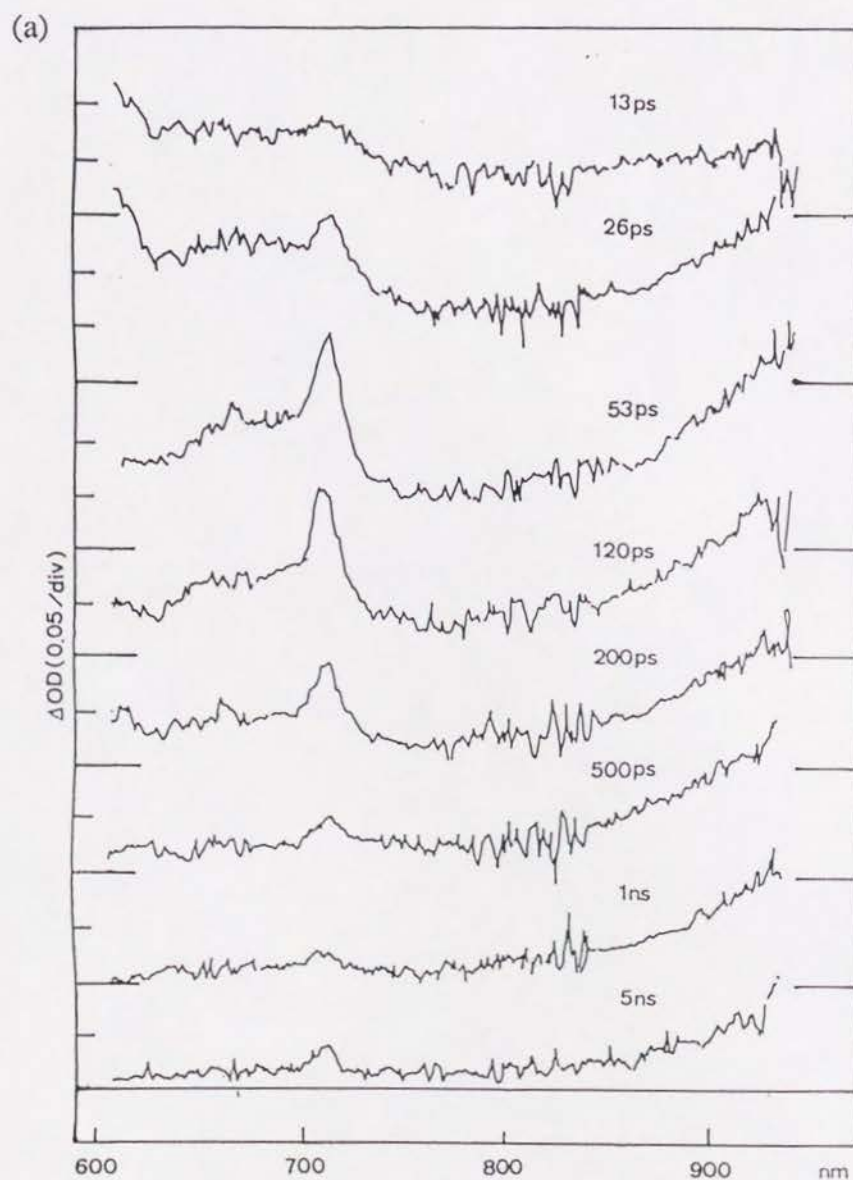


図17(a) C-ZnP-Im(P1)のピコ秒時間分解過渡吸収スペクトル；溶媒THF；励起波長532nm；(b)  $\text{ZnP}^+$  (665nm),  $\text{Im}^-$  (715nm), 及び  $\text{C}^+$  (930nm) のスペクトルの時間変化



## 6、 結論

1) 堅固な構造をもつ芳香族化合物のスペーサーを用いて、距離、配向の固定された、カロテノイド結合ポルフィリン( $C-H_2P$ ,  $C-ZnP$ )、及び、分子内に電子受容体を持つカロテノイドーポルフィリンーピロメリットイミド化合物( $C-H_2P-Im$ ,  $C-ZnP-Im$ )を合成した。

2)  $C-ZnP$ では、 $C-^1ZnP^*$ の蛍光がCにより分子内消光される。ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、スピロ化合物をスペーサーに持つような $C-ZnP$ では、分子内励起一重項エネルギー移動により消光されることを、ピコ秒過渡吸収スペクトルの測定により明らかにした。ベンゼンやナフタレンで架橋された $C-ZnP$ では、炭素-炭素結合を通しての電子的相互作用がエネルギー移動が関与していると考えられる。また、スペーサーにメチレンを持つような $C-ZnP(P1)$ では、分子内励起一重項エネルギー移動に加えて、電子移動消光も起きていることがわかった。

3)  $C-H_2P$ では、 $^1C^*-H_2P$ から $C-^1H_2P^*$ への励起一重項エネルギー移動が起きていることを、蛍光励起スペクトルの測定より明らかにし、その速度定数を見積もった。また、 $C-^1H_2P^*$ の蛍光も、Cにより分子内消光される。 $C-ZnP$ と同様に、ベンゼン、ナフタレン、ビフェニル、スピロ化合物をスペーサーに持つような $C-H_2P$ では、分子内励起一重項エネルギー移動により消光される。しかし、その速度は、 $C-ZnP$ の場合のおよそ1/10である。また、スペーサーにメチレンを持つような $C-H_2P(P1)$ では、分子内励起一重項エネルギー移動に加えて、電子移動消光も起きていることがわかった。

4)  $C-H_2P-Im(14B)$ では、 $^1C^*$ からImへ直接、数十ピコ秒で電子移動し、電荷分離状態、 $C^+-H_2P-Im^-(14B)$ を生成する。このイオン対の寿命は15nsであった。この遠距離電子移動反応は、 $^1C^*$ よりもわずかにエネルギーレベルの高い $C^+-H_2P-Im$ を



virtual stateとするsuperexchange型の電子移動メカニズムによるものと考えられる。このような遠距離電子移動反応は、 $\text{C-H}_2\text{P-Im(P1)}$ でも同じように見られた。

5)  $\text{C-ZnP-Im(14B)}$ では $\text{C-H}_2\text{P-Im(14B)}$ のような遠距離電子移動は観測されなかった。また、 $\text{C-}^1\text{ZnP}^*\text{-Im(14B)}$ から生じた、 $\text{C-ZnP}^+\text{-Im}^-(14\text{B})$ では、Cから $\text{ZnP}^+$ への電子移動は見られず、 $\text{Im}^-$ から $\text{ZnP}^+$ への逆電子移動により基底状態に戻った。しかし、 $\text{C-ZnP-Im(P1)}$ では、 $^1\text{C}^*\text{-ZnP-Im(P1)}$ から直接電子移動した $\text{C}^+\text{-ZnP-Im}^-(\text{P1})$ が5ns以上の寿命で存在することがわかった。

## 7、実験

### 7.1 一般的事項

融点は柳本融点計を用いて測定し、未補正の値である。 $^1\text{H-NMR}$ は、400MHz日本電子JNM GX-400型核磁気共鳴装置を使用し、化学シフトの値は内部標準として、テトラメチルシラン( $\delta=0\text{ppm}$ )、または、残留クロロホルム( $\delta=7.26\text{ppm}$ )を用いて決定した。マススペクトルは、日本電子JMS-DX-300、及び日本電子JMS-HX-110質量分析計を用い、*m*-ニトロベンジルアルコールをマトリクスとして測定した。可視紫外吸収スペクトルは、島津UV-3000及び島津UV-160分光光度計を用い、蛍光スペクトルと蛍光励起スペクトルは、島津RF-502A蛍光分光光度計を用いて測定した。蛍光寿命の測定は、picosecond timecorrelated single photon counting system<sup>24)</sup>を用いて行った。最適条件下では、パルス幅は20ps(fwhm)であった。蛍光寿命はMarquardt法により解析した<sup>24)</sup>。ピコ秒過渡吸収スペクトルはコンピューター制御のピコ秒スペクトロメーターにより、以下の2種類の光源を用いて測定した。ひとつは、 $\text{Nd}^{3+}/\text{YAG}$  レーザーを光源とし第2高調波(532nm)を励起光とした<sup>25)</sup>。もうひとつは、 $\text{Nd}^{3+}/\text{YAG}$  レーザーの第2高調波(532nm)を励起光とした色素レーザーを用いた<sup>26)</sup>。観測光は、 $\text{Nd}^{3+}/\text{YAG}$  レーザーの基本波を $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ を含む石英セルのフィルターに通したものをを用いた。酸化還元電位は PAR Model 174 を用いてサイクリックボルタメトリーにより測定した。フラッシュカラムクロマトグラフィーには Merck Kieselgel 60H Art. 7736 または Merck Kieselgel 60HF254 Art. 7739 を用いた。

スペクトル測定に用いたテトラヒドロフラン(THF)は、市販品のスペクトル測定用のものをそのまま用いた。乾燥条件下の反応に用いたTHF、エーテル、トルエンは、ベンゾフェノン、ナトリウムケチルを用いて乾燥し、蒸留したものをを用いた。同じくベンゼン( $\text{C}_6\text{H}_6$ )とアセトニトリル( $\text{CH}_3\text{CN}$ )は、 $\text{CaH}_2$ で、ジクロロメタン( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )は $\text{P}_2\text{O}_5$ で、それぞれ乾燥し、蒸留したものをを用いた。その他の溶媒、試薬は、特に断わらないかぎり、市販品をそのまま用いるか、必要に応じて単蒸留して用いた。全ての溶媒、試薬の乾燥には、無水 $\text{Na}_2\text{SO}_4$ を用いた。

カロテノイド化合物は、アルゴン雰囲気下、遮光して合成し、液体窒素中で保存した。カロテノイド結合ポルフィリン及び、カロテノイドーポルフィリンーイミド



化合物は、それぞれの測定の数日前に新たに合成し液体窒素中に保存した。

## 7.2 各スパーサーの臭化化合物(22a-j)の合成

### 14B

4-(4,4-Dimethyl-1,6-dioxacyclohexyl)benzyl alcohol (2), 4-Methoxycarbonylbenzaldehyde (32.8g, 0.2mol)を $C_6H_6$ に溶かし、1当量の2,2-dimethyl-1,3-propanediolと0.1当量の

-toluenesulfonic acidを加えて、Dean-Stark装置を用いて脱水しながら一晩加熱還流した。冷却後水で希釈し、 $NaHCO_3$ 飽和水溶液で中和した後、乾燥し溶媒を留去すると、methyl 4-(4,4-dimethyl-1,6-dioxacyclohexyl)benzoate (1)が定量的に得られた。1を乾燥したTHFに溶かし、氷冷下、1.1当量の $LiAlH_4$ のTHF懸濁液に滴下した。室温で一晩攪拌した後、水で希釈し、1N HCl水溶液で中和し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗い、乾燥し、溶媒を留去すると90%の収率で2が得られた(40.4g, 0.18mol)。 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) 7.48 (d, 2H,  $J=7.84Hz$ , Ar), 7.37 (d, 2H,  $J=8.24Hz$ , Ar), 5.39 (s, 1H, CH), 4.68 (d, 2H,  $J=6.10Hz$ ,  $CH_2$ ), 3.75 (d, 2H,  $J=10.29Hz$ ,  $CH_2$ ), 3.65 (d, 2H,  $J=10.38Hz$ ,  $CH_2$ ), 1.60 (t, 1H, OH), 1.28 (s, 3H,  $CH_3$ ), 0.79 (s, 3H,  $CH_3$ ).

4-(2,5-Dioxacyclopentyl)benzyl bromide (22a), 2 (22.2g, 0.1mol)を $H_2SO_4$ -48% HBr水溶液 (10ml:50ml)の混合溶媒に溶かし、一晩攪拌した。氷にあけ、飽和 $NaHCO_3$ 水溶液で中和し、酢酸エチルで抽出した後、有機層を水で洗い、乾燥し、溶媒を留去すると、定量的に4-bromomethylbenzaldehydeが得られた(20.7g, 0.1mol)。臭素化反応中に脱保護されたアルデヒドについて、1と同様の方法で、ethylene glycolにより再びアセタール保護した(24.9g, 0.1mol)。 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) 7.48 (d, 2H, Ar), 7.44 (d, 2H, Ar), 5.32 (s, 1H, CH), 4.52 (s, 2H,  $CH_2$ ), 4.13 (m, 2H,  $CH_2$ ), 4.05 (m, 2H,  $CH_2$ ).

### 13B

1-(4,4-Dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-3-hydroxymethylbenzene (21b), 1,3-Diformylbenzene (15.5g, 0.12mol)と $NaBH_4$  (1.2g, 32mmol)をEtOH 300mlに溶かし、1時間攪拌した<sup>9)</sup>。溶媒を留去後、残渣を熱湯300mlに溶かし放冷すると、ジアルコールが針状結晶として析出した。結晶を濾別後、水層をエーテル抽出し、乾燥後、溶媒留去す

ると、66%の収率で3-hydroxymethylbenzaldehyde **3** が得られた(10.8g, 79mmol, 無色油状)。モノアルデヒド(**3**)のホルミル基を2,2-dimethyl-1,3-propanediolでアセタール保護し、定量的に**21b**を得た。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 7.51 (s, 1H, Ar), 7.44 (d, 1H, Ar), 7.42 (m, 2H, Ar), 5.40 (s, 1H, CH), 4.69 (d, 2H, J=6.11Hz, CH<sub>2</sub>), 3.77 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.71 (t, 1H, J=6.11Hz, OH), 1.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

1-Bromomethyl-3-(4,4-dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)benzene (**22b**), 9.0g(40mmol)の**21b**と1.2当量のCBr<sub>4</sub>(15.9g, 48mmol)を乾燥したCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>100mlに溶かし、1.2当量のPPh<sub>3</sub>(12.6g, 48mmol)のCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶液(50ml)を滴下した。室温で14時間攪拌した後、水で洗い、乾燥し、溶媒留去した。CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>を溶出液とし、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製すると、定量的に**22b**が得られた(11.4g, 40mmol, mp 69-70℃)。白色結晶。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 7.54 (s, 1H, Ar), 7.46 (d, 1H, Ar), 7.4 (m, 2H, Ar), 5.40 (s, 1H, CH), 4.60 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.77 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.67 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

## 26N

2-Hydroxymethyl-6-methoxycarbonylnaphthalene (**4**), 25.5g (0.1mol)の dimethyl 2,6-naphthalenedicarboxylate をTHF-C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (150ml:150ml)の混合溶媒に溶かし、1当量のLiAlH<sub>4</sub>(2.81g, 75mmol)のTHF懸濁液に、氷冷下で滴下した。そのまま室温で一晩攪拌し、反応終了後、常法に従って固体を得た。この固体をC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>に懸濁し、加熱しても溶解しない不溶物を熱時濾下法により取り除いた後、冷却して、析出した結晶を濾別した。結晶を、C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>を溶出液として用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、25%の収率で**4**を得た(5.46g, 25mmol)。白色固体。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 8.50 (s, 1H, Ar), 7.96 (d, 1H, J=8.54Hz, Ar), 7.84 (d, 1H, J=8.86Hz, Ar), 7.76 (m, 2H, Ar), 7.43 (d, 1H, J=8.85Hz, Ar), 4.79 (d, 2H, J=5.50Hz, CH<sub>2</sub>), 3.88 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.73 (t, 1H, OH).

2-(4,4-Dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-6-methoxycarbonylnaphthalene (**5**), モノアルコール**4** (5.46g, 25mmol)、をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>17mlに溶かし、PCC(6.5g, 30mmol)のCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>懸



濁液20mlに室温で滴下した。滴下終了後、さらに3時間攪拌し、60mlのエーテルを加えた。フロリジールカラムを用いて、クロム化合物を除き、溶媒を留去し、定量的にアルデヒドを得た。常法に従いアルデヒドをアセタール保護して、7.36g (25mmol)の5を得た。白色固体。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 8.60 (s, 1H, Ar), 8.06 (dd, 1H, J=1.83Hz, 7.94Hz, Ar), 8.02 (s, 1H, Ar), 7.96 (d, 1H, J=8.55Hz, Ar), 7.89 (d, 1H, J=8.54Hz, Ar), 7.69 (dd, J=1.53Hz, 8.55Hz, Ar), 5.57 (s, 1H, CH), 3.98 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.82 (d, 2H, J=11.29Hz, CH<sub>2</sub>), 3.74 (d, 2H, J=10.07Hz, CH<sub>2</sub>), 1.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.84 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

2-(4,4-Dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-6-hydroxymethylnaphthalene (21c). 2の合成と同様の方法で、5 (7.36g, 25mmol)のメトキシカルボニル基をLiAH<sub>4</sub>で還元し、アルコール21cを得た。収率96% (6.4g, 24mmol)。白色固体。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 7.96 (s, 1H, Ar), 7.85 (d, 1H, J=4.89Hz, Ar), 7.85 (d, 1H, J=4.88Hz, Ar), 7.80 (s, 1H, Ar), 7.64 (m, 1H, Ar), 7.47 (d, 1H, J=7.02Hz, Ar), 5.56 (s, 1H, CH), 4.85 (d, 2H, J=5.49Hz, CH<sub>2</sub>), 3.81 (d, 2H, J=11.29Hz, CH<sub>2</sub>), 3.73 (d, 2H, J=10.68Hz, CH<sub>2</sub>), 1.78 (br, 1H, OH), 1.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.83 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

2-Bromomethyl-6-(4,4-dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)naphthalene (22c). 22bの合成と同様の方法で21c (6.4g, 24mmol)のヒドロキシメチル基をブロモメチル基に変換した。収率93% (7.5g, 22mmol, mp 119-121°C)。白色結晶。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 7.95 (s, 1H, Ar), 7.83 (m, 3H, Ar), 7.63 (d, 1H, J=8.55Hz, Ar), 7.49 (d, 1H, J=10.07Hz, Ar), 5.55 (s, 1H, CH), 4.66 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.81 (d, 2H, J=11.29Hz, CH<sub>2</sub>), 3.73 (d, 2H, J=10.68Hz, CH<sub>2</sub>), 1.33 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.83 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

## 27N

2,7-Dibromonaphthalene (6). 乾燥CH<sub>3</sub>CN 125mlにPPh<sub>3</sub> 90g (0.34mol)を懸濁し、0°Cに冷却した<sup>10)</sup>。激しく攪拌しながら、Br<sub>2</sub> (17.6ml, 0.34mol)を5°C以下の温度を保ちながら滴下すると白沈が生じた。2,7-dihydroxynaphthalene (25g, 0.2mol)のCH<sub>3</sub>CN溶液(125ml)を1時間にわたって滴下し、滴下終了後、70°Cに加熱して沈澱を溶か

し、さらに30分間攪拌した。 $\text{CH}_3\text{CN}$ を常圧留去し、 $250^\circ\text{C}$ まで加熱し、 $220\pm 10^\circ\text{C}$ でHBrを留去した。 $250^\circ\text{C}$ で50分間加熱後、 $100^\circ\text{C}$ に冷やし、EtOH 300mlを加えた。生じた白色結晶を濾別し、EtOHから再結晶すると45%の収率で、**6**が得られた(20.37g, 72mmol, mp  $141\text{--}142^\circ\text{C}$ (lit.<sup>10)</sup>  $140\text{--}142^\circ\text{C}$ )).  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.92 (d, 2H,  $J=1.83\text{ Hz}$ , Ar), 7.67 (d, 2H,  $J=8.85\text{ Hz}$ , Ar), 7.57 (dd, 2H,  $J=1.83, 8.85\text{ Hz}$ , Ar).

2,7-Diformylnaphthalene (20d). **6** (11.4g, 40mmol)を乾燥エーテル400mlに溶解した。窒素雰囲気下、 $0^\circ\text{C}$ で、1.1当量の1.5M n-BuLi/n-hexane 41mlを30分間にわたって滴下し、さらに室温で2.5時間攪拌した。過剰のDMF 5mlを加え、2時間攪拌した後、水で希釈し、酢酸エチルで数回抽出した。1N HCl水溶液、飽和 $\text{NaHCO}_3$ 水溶液、水で洗った後、乾燥し、溶媒を減圧留去すると90%の収率で、**20d**が得られた(6.64g, 36mmol)。白色固体。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 10.21 (s, 2H, CHO), 8.51 (s, 2H, Ar), 8.12 (d, 2H, Ar), 8.02 (d, 2H, Ar).

2-(4,4-Dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-7-hydroxymethylnaphthalene (21d). ジアルデヒド**20d** (2.2g, 12mmol)と12mmolの2,2-dimethyl-1,3-propanediolを*p*-toluene sulufonic acid触媒で、 $\text{C}_6\text{H}_6$ 中加熱還流し、ジアルデヒド、モノアルデヒドーモノアルコール、ジアセタールの反応混合物を得た。この反応混合物を、常法に従い $\text{LiAlH}_4$ 還元すると、ジアルコール、モノアルコールーモノアセタール、ジアセタールの混合物が得られた。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ を溶出液に用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで分離精製し、目的のモノアルコールを2step 27%の収率で得た(0.87g, 3.2mmol)。  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.4-7.9 (m, 6H, Ar), 5.54 (s, 1H, CH), 4.75 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.81 (d, 2H,  $J=10.91\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.73 (d, 2H,  $J=10.63\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2.37 (br, 1H, OH), 1.36 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.83 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

2-Bromomethyl-7-(4,4-dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)naphthalene (22d). **22b**の合成法と同様の方法で**21d** (0.87g, 3.2mmol)のヒドロキシメチル基をブロモメチル基に変換し、73%の収率で**22d**を得た(0.79g, 2.35mmol)。白色固体。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.96 (s, 1H, Ar), 7.83 (m, 3H, Ar), 7.67 (d, 1H,  $J=8.55\text{ Hz}$ , Ar), 7.51 (d, 1H,  $J=6.41\text{ Hz}$ , Ar), 5.55 (s, 1H, CH), 4.66 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.82 (d, 2H,  $J=10.68\text{ Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ),



3.73 (d, 2H,  $J=10.98\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.84 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 4P04

4,4'-Diformylbiphenyl (20e). **20d**の合成法と同様の方法で4,4'-dibromobiphenyl (18.7g, 60mmol)をホルミル化し、92%の収率で**20e**を得た(11.6g, 55mmol)。白色固体。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 10.09 (s, 2H, CHO), 7.99 (d, 4H,  $J=7.94\text{Hz}$ , Ar), 7.81 (d, 4H,  $J=8.24\text{Hz}$ , Ar).

4-(4,4-Dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-4'-hydroxymethyl-biphenyl (21e). ジアルデヒド**21e** (5.3g, 25mmol)から、**21d**の合成法と同様の方法で、モノアルコール**21e**を2step 56%の収率で得た(4.1g, 14mmol)。白色固体。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.59 (m, 6H, Ar), 7.44 (d, 4H,  $J=8.24\text{Hz}$ , Ar), 5.45 (s, 1H, CH), 4.73 (d, 2H,  $J=5.70\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.78 (d, 2H,  $J=10.98\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.69 (d, 2H,  $J=10.37\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.32 (s, 3H,  $\text{CH}_2$ ), 0.82 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

4-Bromomethyl-4'-(4,4-dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-biphenyl (22e). **22b**の合成法と同様の方法で**21e** (1.7g, 5.7mmol)のヒドロキシメチル基をブロモメチル基に変換し、定量的に**22e**を得た。mp 155-157°C。針状結晶。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.59 (s, 4H, Ar), 7.55 (d, 2H,  $J=7.02\text{Hz}$ , Ar), 7.45 (d, 2H,  $J=8.24\text{Hz}$ , Ar), 5.45 (s, 1H, CH), 4.64 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.78 (d, 2H,  $J=10.07\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.69 (d, 2H,  $J=10.98\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.32 (s, 3H,  $\text{CH}_2$ ), 0.82 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 3P04

(4-(4,4-Dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)phenyl)boronic acid (7). まず、1.46g (60mmol)のMgを窒素雰囲気下で一晩攪拌し、活性化した。乾燥THF 25mlと少量のヨウ素を加え、激しく攪拌し、4-(4,4-Dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-bromo benzene (*p*-bromobenzaldehydeから常法に従い誘導した)を反応熱によって自発的に還流が続く程度の速さで滴下した。滴下後さらに1時間加熱還流した<sup>11)</sup>。このGrignard試薬を室温に戻し、-70~-75°Cでtrimethylborate (6.2g, 60mmol)の乾燥THF溶液10mlに滴下した(白沈が生じ、攪拌子が回りにくくなった)<sup>12)</sup>。10%HCl水溶液 100mlを加え、

エーテルですばやく抽出し、水で洗い、乾燥し、溶媒を留去した。57%の収率で7が得られた(4.6g, 23mmol)。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.79 (d, 2H,  $J=8.24\text{Hz}$ , Ar), 7.49 (d, 2H,  $J=7.78\text{Hz}$ , Ar), 5.40 (s, 1H, CH), 3.76 (s, 2H, OH), 3.76 (d, 2H,  $J=10.99\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.66 (d, 2H,  $J=10.68\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 0.80 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

Methyl 4'-(4,4-dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-biphenyl-carboxyl-3-ate (8). ビフェニル誘導体8は、鈴木らの方法を一部修正して合成した<sup>13)</sup>。Pd( $\text{PPh}_3$ )<sub>4</sub> (346mg, 0.3mmol)、methyl m-bromobenzoate (2.16g, 10mmol)、乾燥トルエン20ml、及び、2M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液 (10ml) の混合物に、 $\text{CH}_3\text{OH}$  5mlに溶かしたボロン酸7 (2.4g, 11mmol) を加え、18時間還流した。室温まで放冷し、30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  水溶液 0.5mlを加えて反応を終了させた後、水を加え、酢酸エチルで抽出した。乾燥し、溶媒を留去した後、 $\text{C}_6\text{H}_6$ を溶出液に用いてシリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製し、70%の収率でビフェニル8を得た(2.28g, 7mmol)。白色固体。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 8.26 (d, 1H,  $J=1.53\text{Hz}$ , Ar), 8.01 (d, 1H,  $J=7.63\text{Hz}$ , Ar), 7.78 (d, 1H,  $J=7.93\text{Hz}$ , Ar), 7.62 (d, 2H,  $J=8.55\text{Hz}$ , Ar), 7.61 (d, 2H,  $J=8.54\text{Hz}$ , Ar), 7.50 (t, 1H, Ar), 5.45 (s, 1H, CH), 3.95 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.78 (d, 2H,  $J=10.98\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.69 (d, 2H,  $J=10.99\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.32 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.82 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

4-(4,4-Dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-3'-hydroxymethyl-biphenyl (21f). 2の合成法と同様の方法で、8 (2.2g, 6.7mmol) のメトキシカルボニル基を $\text{LiAlH}_4$ により還元し、21fを94%の収率で得た(1.9g, 6.3mmol)。白色固体。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.58 (m, 4H, Ar), 7.53 (s, 1H, Ar), 7.48 (d, 1H,  $J=7.63\text{Hz}$ , Ar), 7.39 (t, 1H,  $J=7.63\text{Hz}$ , Ar), 7.28 (d, 1H,  $J=7.32\text{Hz}$ , Ar), 5.44 (s, 1H, CH), 4.63 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.78 (d, 2H,  $J=11.29\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.68 (d, 2H,  $J=10.68\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2.81 (br, 1H, OH), 1.33 (s, 3H,  $\text{CH}_2$ ), 0.82 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

3-Bromomethyl-4'-(4,4-dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-biphenyl (22f). 22bの合成法と同様の方法で21f (1.9g, 6.3mmol) のヒドロキシメチル基をブロモメチル基に変換し、定量的に22fを得た。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.60 (m, 5H, Ar), 7.51 (d, 1H,  $J=7.02\text{Hz}$ , Ar), 7.40 (m, 2H, Ar), 5.46 (s, 1H, CH), 4.56 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.80 (d, 2H,  $J=10.68\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ),



3.70 (d, 2H,  $J=10.99\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.33 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.83 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### 4P03

3-(4,4-Dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)phenyl)boronic acid (9). 3-(4,4-Dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-bromobenzene (5.4g, 20mmol) から、7の合成と同様の合成法で、ボロン酸9を55%の収率で得た(2.3g, 11mmol)。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.85 (s, 1H, Ar), 7.72 (d, 1H,  $J=7.63\text{Hz}$ , Ar), 7.63 (d, 1H,  $J=7.63\text{Hz}$ , Ar), 7.42 (t, 1H,  $J=7.63\text{Hz}$ , Ar), 5.42 (s, 1H, CH), 4.67 (br, 2H, OH), 3.77 (d, 2H,  $J=10.99\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.68 (d, 2H,  $J=10.47\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.31 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.81 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

Methyl 3'-(4,4-dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-biphenyl-carboxyl-4-ate (10). ボロン酸9 (1.2g, 6.0mmol) から、8の合成法と同様の方法で、ビフェニル10を88%の収率で得た(1.4g, 4.4mmol)。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 8.01 (d, 2H,  $J=8.55\text{Hz}$ , Ar), 7.67 (s, 1H, Ar), 7.58 (d, 2H,  $J=8.55\text{Hz}$ , Ar), 7.49 (d, 1H,  $J=7.63\text{Hz}$ , Ar), 7.39 (d, 1H,  $J=7.94\text{Hz}$ , Ar), 7.37 (d, 1H,  $J=7.63\text{Hz}$ , Ar), 5.37 (s, 1H, CH), 3.84 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.69 (d, 2H,  $J=10.99\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.60 (d, 2H,  $J=10.98\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.22 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.72 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1H,  $J=7.63\text{Hz}$ , Ar), 7.43 (d, 2H,  $J=7.93\text{Hz}$ , Ar), 5.47 (s, 1H, CH), 3.73 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.78 (d, 2H,  $J=11.29\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.69 (d, 2H,  $J=10.99\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.65 (br, 1H, OH), 1.32 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.82 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

4-Bromomethyl-3'-(4,4-dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)biphenyl (22g). 21bの合成法と同様の方法で21g (1.7g, 5.7mmol)のヒドロキシメチル基をブロモメチル基に変換し、84%の収率で22gを得た(1.3g, 3.7mmol)。白色固体。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.72 (s, 1H, Ar), 7.58 (m, 3H, Ar), 7.49 (d, 1H,  $J=7.63\text{Hz}$ , Ar), 7.44 (m, 3H, Ar), 5.45 (s, 1H, CH), 4.55 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.78 (d, 2H,  $J=11.29\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.69 (d, 2H,  $J=10.68\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.31 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.82 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

#### P1

4-Bromo-4'-methoxycarbonylbenzophenone (11). J. O. Morleyらの改良法<sup>14)</sup>で合成し

た。Bromobenzene 135g (0.86mol), *p*-methoxycarbonylbenzoylchloride 41.7g (0.21mol) Iron(III) sulfate hydrate 0.84g (2.1mmol) をすばやく加熱し、激しく攪拌しながら、3日間加熱還流した。冷却後、水50mlを加え、bromobenzeneを共沸法により除き、残渣を酢酸エチルに溶かし、5% HCl 水溶液、飽和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液で洗い、乾燥し、溶媒を留去した。残渣から、CHCl<sub>3</sub>不溶成分を除いたあと、EtOHから再結晶して、収率8%で**11**を得た(5.4g, 17mmol)。白色固体。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 8.14 (d, 2H, J=8.85Hz, Ar), 7.82 (d, 2H, J=8.55Hz, Ar), 7.67 (d, 2H, J=8.85Hz, Ar), 7.66 (d, 2H, J=8.85Hz, Ar), 3.96 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)。

4-Bromophenyl-4'-methoxycarbonylphenyl-methane (12), Wolff-Kishner還元反応のHuang-Minlon改良法<sup>15)</sup>でカルボニル基を還元した。5.4g(17mmol)の**11**、KOH(4.5g, 8.1mmol)、ヒドラジン 1水和物(10.2g, 0.2mol)をdiethylene glycol(230ml)に溶かし、160~170℃で4時間加熱還流した。1N HCl水溶液600mlを加え、沈澱を濾取した。還元反応中にエステルの加水分解があったので、以下の操作でエステル化した。沈澱を、CHCl<sub>3</sub>-CH<sub>3</sub>OH(100ml-150ml)に溶かし、5% (v/v) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を加え、molecular sieves 3Aで水を除きながら一晩加熱還流した。冷却後、飽和Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>水溶液で中和し、水で洗い、乾燥し、溶媒を留去すると、92%の収率で**12**が得られた(4.75g, 15.6mmol)。白色固体。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 7.94 (d, 2H, J=8.24Hz, Ar) 7.42 (d, 2H, J=8.24Hz, Ar), 7.21 (d, 2H, J=7.93Hz, Ar), 7.05 (d, 2H, J=8.24Hz, Ar), 3.13 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>)。

4-Bromophenyl-4'-hydroxymethylphenyl-methane (13), 常法に従い、**12** (4.75g, 15.6mmol)のメトキシカルボニル基をLiAlH<sub>4</sub>によりヒドロキシメチル基に還元し、90%の収率で**13**を得た(3.89g, 14mmol)。白色固体。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 7.39 (d, 2H, J=8.24Hz, Ar), 7.28 (d, 2H, J=7.94Hz, Ar), 7.17 (d, 2H, J=7.93Hz, Ar), 7.06 (d, 2H, J=8.24Hz, Ar), 4.66 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.98 (s, 1H, OH), 3.93 (s, 2H, CH<sub>2</sub>)。

4-Formylphenyl-4'-hydroxymethylphenyl-methane (14), 常法に従い、臭化物**13** (3.89g, 14mmol)を、n-BuLi/n-hexaneでLi化物に変換した後、DMFを加えてホルミル化した。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 9.96 (s, 1H, CHO), 7.79 (d, 2H, J=8.24Hz, Ar), 7.36 (d, 2H,



J=8.24Hz, Ar ), 7.30 ( d, 2H, J=7.94Hz, Ar ), 7.19 ( d, 2H, J=8.24Hz, Ar ), 4.65 ( s, 2H, CH<sub>2</sub> ), 4.06 ( s, 2H, CH<sub>2</sub> ), 3.98 ( s, 1H, OH ).

4-(4,4-Dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)phenyl-4'-hydroxymethylphenyl-methane (21h).

常法に従い、ホルミル基を2,2-dimethyl-1,3-propanediolでアセタール保護し、**21h**を得た。 <sup>1</sup>H-NMR ( CDCl<sub>3</sub> ) 7.41 ( d, 2H, Ar ), 7.24 ( d, 2H, Ar ), 7.19 ( d, 2H, Ar ), 7.15 ( d, 2H, Ar ), 5.37 ( s, 1H, CH ), 4.64 ( d, 2H, CH<sub>2</sub> ), 3.98 ( d, 2H, CH<sub>2</sub> ), 3.74 ( d, 2H, J=11.29Hz, CH<sub>2</sub> ), 3.65 ( d, 2H, J=10.99Hz, CH<sub>2</sub> ), 1.29 ( s, 3H, CH<sub>3</sub> ), 0.79 ( s, 3H, CH<sub>3</sub> ).

4-Bromomethylphenyl-4'-(4,4-dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)phenyl-methane (22h).

**22b**の合成と同様の方法で**21h**のヒドロキシメチル基をブロモメチル基に変換し、**22h**を得た。**14**からの3stepで、55%の収率であった(2.9g, 7.7mmol)。白色固体。 <sup>1</sup>H-NMR ( CDCl<sub>3</sub> ) 7.43 ( d, 2H, Ar ), 7.32 ( d, 2H, Ar ), 7.29 ( m, 4H, Ar ), 5.40 ( s, 1H, CH ), 4.47 ( d, 2H, CH<sub>2</sub> ), 4.00 ( d, 2H, CH<sub>2</sub> ), 3.78 ( d, 2H, CH<sub>2</sub> ), 3.66 ( d, 2H, CH<sub>2</sub> ), 1.30 ( s, 3H, CH<sub>3</sub> ), 0.80 ( s, 3H, CH<sub>3</sub> ).

## IS5

6,6'-Dihydroxy-3,3,3',3',5,5'-hexamethyl-1,1'-spirobi-indane (15). *o*-Cresol (250g, 2.3mol)、酢酸 625ml、アセトン 180ml、及び濃塩酸 475mlを100℃で80時間還流した後、水で希釈した<sup>16)</sup>。黒いタール状の沈澱が出たので、傾斜法を用いて、数回水で洗った後、真空ポンプで減圧しながら加熱乾燥した。タールを無水酢酸750ml、ピリジン12.5mlの混合溶媒に溶かし、18時間加熱還流した後、熱いうちに水500mlを、次いでEtOH 450mlを攪拌しながら加えた。結晶を濾別し、少量の冷EtOH、水で洗い、乾燥した。この結晶を、EtOH 250ml, NaOH水溶液(40g/160ml)に溶かし、2時間加熱還流した。冷却後、水500mlを加え、1N HCl水溶液で中和し、酢酸エチルで抽出した。有機層を水で洗い、乾燥し、溶媒を留去した。残渣をC<sub>6</sub>H<sub>6</sub>から再結晶すると、11%の収率で**15**が得られた(44.8g, 0.13mol)。 <sup>1</sup>H-NMR ( CDCl<sub>3</sub> ) 6.90 ( s, 2H, Ar ), 6.13 ( s, 2H, Ar ), 4.33 ( s, 2H, OH ), 2.28 ( d, 2H, J=13.12Hz, CH<sub>2</sub> ), 2.23 ( s, 6H, CH<sub>3</sub>x2 ), 2.20 ( d, 2H, J=13.13Hz, CH<sub>2</sub> ), 1.33 ( s, 6H, CH<sub>3</sub> ), 1.30 ( s, 6H, CH<sub>3</sub> ).

3,3,3',3',5,5'-Hexamethyl-1,1'-spirobi-indane-6,6'-methanesulfonyl ester (16). シアルコール15 (22g, 65mmol)と新たに蒸留したmethanesulfonyl chloride(30ml)をピリジン300mlに溶かし、窒素雰囲気下で加熱還流した<sup>17)</sup>。12時間後、溶媒を減圧蒸留により除き、残渣を酢酸エチルに溶かし、水で洗った。乾燥し、溶媒を留去し、残渣を150mlの熱C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>に溶かした後、*n*-hexane 100mlを加え、放置した。析出した結晶を濾取すると、収率71%で16が得られた(22.7g, 53mmol, mp 192-193°C (lit.<sup>17)</sup> 183-184°C))。 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 7.04 (s, 2H, Ar), 6.65 (s, 2H, Ar), 3.09 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.36 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.34 (d, 2H, J=13.13Hz, CH<sub>2</sub>), 2.21 (d, 2H, J=13.12Hz, CH<sub>2</sub>), 1.38 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.33 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

3,3,3',3',5,5'-Hexamethyl-1,1'-spirobi-indane (17). ジメシラート 16 (8g, 16mmol)を乾燥THF 40mlに溶かし、-78°Cの液体アンモニア(500ml)にゆっくり滴下した。少量のNaを加え、激しく攪拌しながら還流した<sup>17)</sup>。溶液が濃い青色を呈するまで、10分おきに数回、少量のNaを加え、呈色後さらに15分間攪拌した。NH<sub>4</sub>Cl 2gを加えた後冷却を止め、アンモニアを留去した。水200mlを加え、酢酸エチルで抽出し、水で有機層を洗い、乾燥し、溶媒を留去した。CH<sub>3</sub>OHから再結晶すると、25%の収率で17が得られた(1.25g, 4.1mmol, mp 144-145°C)。 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 6.98 (s, 2H, Ar), 6.95 (d, 2H, J=7.93Hz, Ar), 6.71 (d, 2H, J=7.62Hz, Ar), 2.36 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.30 (d, 2H, J=13.12Hz, CH<sub>2</sub>), 2.24 (d, 2H, J=13.12Hz, CH<sub>2</sub>), 1.39 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.34 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

5,5'-Diformyl-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobi-indane (20i). 3.93g (13mmol) の17を130mlのCCl<sub>4</sub>に溶かし、1.3当量の*N*-bromosuccinimide(NBS) (6.0g, 34mmol)と250mgのbenzoyl peroxide(BPO)を加え、14時間加熱還流した。冷却後、白沈を濾去し、溶媒を留去した。残渣をCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に溶かし、水で洗った後、乾燥し、溶媒を留去した。酢酸10mlに溶かし、AcONa 5.2g (65mmol)を加えて、14時間加熱還流した。酢酸を減圧留去した後、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>に溶かし、飽和NaHCO<sub>3</sub>水溶液、水で洗い、乾燥し、溶媒を留去した。常法に従い、LiAlH<sub>4</sub>還元した後、PCC酸化し、ジアルデヒド20iを89%(4step)の収率で得た(3.86g, 12mmol)。 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 10.01 (s, 2H, CHO),



7.75 (s, 2H, Ar), 7.69 (d, 2H, J=6.41Hz, Ar), 6.90 (d, 2H, J=7.63Hz, Ar), 2.43 (d, 2H, J=13.43Hz, CH<sub>2</sub>), 2.33 (d, 2H, J=13.43Hz, CH<sub>2</sub>), 1.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>).

5-(4,4-Dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-3,3,3',3'-tetramethyl-5'-hydroxymethyl-1,1'-spirobi-indane (21i). 21dの合成法と同様の方法で、20i (3.86g, 12mmol)よりモノアルコール21iを収率37%で得た(1.83g, 4.4mmol)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 7.31 (s, 1H, Ar), 7.28 (d, 1H, J=7.93Hz, Ar), 7.19 (s, 1H, Ar), 7.12 (d, 1H, J=7.93 Hz, Ar), 6.78 (d, 1H, J=7.94Hz, Ar), 6.76 (d, 1H, J=7.63Hz, Ar), 5.40 (s, 1H, CH), 4.69 (d, 2H, J=5.80Hz, CH<sub>2</sub>), 3.77 (d, 2H, J=10.98Hz, CH<sub>2</sub>), 3.67 (d, 2H, J=10.37Hz, CH<sub>2</sub>), 2.32 (d, 2H, J=13.43Hz, CH<sub>2</sub>), 2.24 (d, 2H, J=13.43Hz, CH<sub>2</sub>), 1.61 (t, 1H, OH), 1.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.35 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.31 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

5-Bromomethyl-5'-(4,4-dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobi-indane (22i). 1.81g (4.3mmol)の21iより、22bの合成法と同様の方法で、22iを収率79%で得た(1.65g, 3.4mmol)。白色固体。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 7.33 (s, 1H, Ar), 7.30 (d, 1H, Ar), 7.20 (s, 1H, Ar), 7.16 (d, 1H, J=7.63 Hz, Ar), 6.79 (d, 1H, J=7.93Hz, Ar), 6.73 (d, 1H, J=7.63Hz, Ar), 5.41 (s, 1H, CH), 4.53 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.78 (d, 2H, J=10.69Hz, CH<sub>2</sub>), 3.68 (d, 2H, J=10.99Hz, CH<sub>2</sub>), 2.33 (d, 2H, J=13.12Hz, CH<sub>2</sub>), 2.25 (d, 2H, J=13.12Hz, CH<sub>2</sub>), 1.42 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.36 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.81 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

## IS6

4-Methyl-4-*p*-tolyl-2-pentanone (18). 乾燥トルエン 310g(3.36mol) と AlCl<sub>3</sub> (134g, 1mol) を15-20℃に冷却し、mesityl oxide (75g, 0.76mol)を1時間にわたって滴下した<sup>18)</sup>。15-20℃を保ったまま、さらに3時間攪拌し、氷200gと水200mlを加えた。有機層を水で洗い、乾燥し、減圧蒸留した。90-105℃/2mmHgで18が溜出した。収率69% (100.1g, 0.53mol)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 7.27 (d, 2H, Ar) 7.14 (d, 2H, J=8.24Hz, Ar), 2.72 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.43 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2).

3,3,3',3',6,6'-Hexamethyl-1,1'-spirobi-indane (19). ケトン18 50g(0.26mol)を18N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  水溶液 600mlに溶かし、8時間加熱還流した<sup>19)</sup>。冷却後、エーテルで抽出し、 $\text{NaHCO}_3$ 水溶液、水で洗い、乾燥し、溶媒を留去した。減圧蒸留法により、19を分離した。室温では白色固体になった(150°C/1.5mmHg)。収率33% (12.1g, 40mmol, mp 136-137°C (lit.<sup>19)</sup> 137-138°C))。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.09 (d, 2H,  $J=7.63\text{Hz}$ , Ar), 7.07 (d, 2H,  $J=7.33\text{Hz}$ , Ar), 6.65 (s, 2H, Ar), 2.36 (d, 2H,  $J=9.16\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2.32 (s+d, 8H,  $\text{CH}_2+\text{CH}_3\times 2$ ), 1.41 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ )。

6,6'-Diformyl-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobi-indane (20i). 20iの合成法と同様の方法で、19(3.04g, 10mmol)よりジアルデヒド20jを80%(4step)の収率で得た(2.57g, 7.7mmol)。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 9.87 (s, 2H, CHO), 7.87 (dd, 2H,  $J=1.53, 7.93\text{Hz}$ , Ar), 7.37 (d, 2H,  $J=7.63\text{Hz}$ , Ar), 7.31 (d, 2H,  $J=1.22\text{Hz}$ , Ar), 2.42 (d, 2H,  $J=13.08\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2.31 (d, 2H,  $J=13.42\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.45 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.38 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ )。

6-Hydroxymethyl-6'-(4,4-dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobi-indane (21j). 21dの合成法と同様の方法で、20i(2.57g, 7.7mmol)よりモノアルコール21jを52%(2step)の収率で得た(1.68g, 4.0mmol)。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.45 (d, 1H,  $J=7.63\text{Hz}$ , Ar), 7.26 (m, 1H, Ar), 7.20 (m, 2H, Ar), 6.89 (s, 1H, Ar), 6.78 (s, 1H, Ar), 5.28 (s, 1H, CH), 4.58 (d, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.69 (d, 2H,  $J=11.29\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.58 (d, 2H,  $J=10.38\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2.31 (m, 3H,  $\text{CH}_2$ ), 2.21 (d, 1H,  $\text{CH}_2$ ), 1.41 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.38 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.34 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.31 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.24 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.75 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ )。

6-Bromomethyl-6'-(4,4-dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobi-indane (22j). 22bの合成法と同様の方法で21j(0.84g, 2.0mmol)のヒドロキシメチル基を定量的にプロモメチル基に変換した(0.97g, 2.0mmol)。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.58 (d, 1H,  $J=7.93\text{Hz}$ , Ar), 7.38 (d, 1H,  $J=7.63\text{Hz}$ , Ar), 7.34 (d, 1H,  $J=7.94\text{Hz}$ , Ar), 7.28 (d, 1H,  $J=7.94\text{Hz}$ , Ar), 7.02 (s, 1H, Ar), 6.92 (s, 1H, Ar), 5.41 (s, 1H, CH), 4.51 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.80 (d, 2H,  $J=11.30\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.69 (d, 2H,  $J=10.38\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2.4 (m, 4H,  $\text{CH}_2\times 2$ ), 1.51 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.51 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.46 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.44 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.86 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ )。



### 7.3 カロテノイドの結合した芳香族アルデヒドの合成

1-(7'-Apo-  $\beta$ -caroten-7'-yl)-4-(2,5-dioxacyclopetyl)benzene (24a). 乾燥したエーテル 100ml に、7.3g (30mmol) の **22a** を溶かし 1 当量の  $\text{PPh}_3$  を加え、室温で、14 時間攪拌した。ホスホニウム塩 **23a** が沈澱するので、濾取する (8.2g, 16mmol, 53%)。アルゴン雰囲気下、乾燥したトルエン 60ml に 360mg (15mmol) の  $\text{NaH}$  と 400 $\mu\text{l}$  の  $\text{CH}_3\text{OH}$  を溶かし、2.1g (4mmol) のホスホニウム塩 **23a** を加える<sup>3b)</sup>。数分攪拌し、溶液が黄色く色づくのを確認した後、1.2g (3mmol) の 8'-apo-  $\beta$ -carotenal を加え、14 時間、遮光して、加熱還流した。TLC で原料の 8'-apo-  $\beta$ -carotenal がすべて消費されたことを確認し、加熱をやめ、室温に戻す。水で希釈し、1N HCl 水溶液で中和し、 $\text{NaHCO}_3$  水溶液、水で洗い、乾燥し、溶媒を留去した。 $\text{C}_6\text{H}_6$  を用いてシリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィーで精製し、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - $\text{CH}_3\text{OH}$  で再結晶すると、62% (1.03g, 1.9mmol) で **24a** が得られた。赤色結晶。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.4 (M, 4H, Ar), 6.89 (d, 1H,  $J=15.77\text{Hz}$ , Car), 6.5-6.7 (m, 5H, Car), 6.3-6.4 (m, 5H, Car), 6.1-6.2 (m, 3H, Car), 5.80 (s, 1H, CH), 4.14 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.04 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.9-2.1 (m, 14H,  $\text{CH}_3 \times 4 + \text{CH}_2$ ), 1.72 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.6 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.5 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.03 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ).

4-(7'-Apo-  $\beta$ -caroten-7'-yl)benzaldehyde (25a). 1.03g (1.9mmol) の **24a** を THF 30ml に溶かし、同量の 1N HCl 水溶液を加えて、アルゴン雰囲気下 1 時間 40 分間、室温で攪拌した。その後、水を加え、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  で抽出し、 $\text{NaHCO}_3$  水溶液で中和して、乾燥し、溶媒を留去した。 $\text{C}_6\text{H}_6$  を用いてシリカゲルフラッシュカラムクロマトグラフィーで精製し、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - $\text{CH}_3\text{OH}$  で再結晶すると、47% で、**25a** が得られた (0.45g, 0.87mmol, mp 108-111 $^\circ\text{C}$ ). 赤色結晶。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 9.96 (s, 1H, CHO), 7.81 (d, 2H,  $J=8.24\text{Hz}$ , Ar), 7.57 (d, 2H,  $J=8.24\text{Hz}$ , Ar), 7.09 (d, 1H,  $J=15.87\text{Hz}$ , Car), 6.6-6.7 (m, 4H, Car), 6.62 (d, 1H,  $J=15.18\text{Hz}$ , Car), 6.2-6.5 (m, 5H, Car), 6.1-6.2 (m, 3H, Car), 2.06 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.0 (m, 11H,  $\text{CH}_3 \times 3 + \text{CH}_2$ ), 1.72 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.6 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.5 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.03 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), MS(FAB), Found:  $m/z$  518.350. Calcd for



$C_{38}H_{46}O$ :  $M^+$ , 518.355.

1-(7'-Apo-  $\beta$ -caroten-7'-yl)-3-(4,4-dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)benzene (24b), 4.74g(16.6mmol)の**22b**から、7.15g(13mmol)のホスホニウム塩**23b**を得た(77%)。2.5gのホスホニウム塩**23b**と1.2gの8'-apo-  $\beta$ -carotenalから、**24a**の合成法と同様の方法で18時間加熱還流して、**24b**を得た。mp 100-102°C。赤色結晶。 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) 7.61 (s, 1H, Ar), 7.4 (m, 3H, Ar), 6.93 (d, 1H,  $J=15.87$ Hz, Car), 6.1-6.8 (m, 13H, Car), 5.41 (s, 1H, CH), 3.80 (d, 2H,  $J=10.99$ Hz,  $CH_2$ ), 3.70 (d, 2H,  $J=10.68$ Hz,  $CH_2$ ), 2.06 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.0 (m, 11H,  $CH_3 \times 3 + CH_2$ ), 1.75 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.65 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.5 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.34 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.07 (s, 6H,  $CH_3 \times 2$ ), 0.83 (s, 3H,  $CH_3$ ), MS(FAB), Found:  $m/z$  604.429. Calcd for  $C_{43}H_{56}O_2$ :  $M^+$ , 604.428.

3-(7'-Apo-  $\beta$ -caroten-7'-yl)benzaldehyde (25b), 上で得られた**24b**を、 $CH_2Cl_2$ -TFA- $H_2O$  (10ml:5ml:5ml)に溶かし、0°Cで4時間攪拌すると、ホスホニウム塩**23b**から 2step 14% の収率で**25b**が得られた(222mg, 0.42mmol, mp 85-87°C)。赤色結晶。 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) 9.99 (s, 1H, CHO), 7.91 (s, 1H, Ar), 7.65 (m, 2H, Ar), 7.45 (d, 1H,  $J=7.63$ Hz, Ar), 6.95 (d, 1H,  $J=15.87$ Hz, Car), 6.6-6.7 (m, 5H, Car), 6.2-6.5 (m, 5H, Car), 6.1-6.2 (m, 3H, Car), 2.04 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.0 (m, 11H,  $CH_3 \times 3 + CH_2$ ), 1.71 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.61 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.47 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.02 (s, 6H,  $CH_3 \times 2$ ), MS(FAB), Found:  $m/z$  518.362. Calcd for  $C_{38}H_{43}O$ :  $M^+$ , 518.355.

2-(7'-Apo-  $\beta$ -caroten-7'-yl)-6-(4,4-dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)naphthalene (24c), 2.9g(8.8mmol)の**22c**から、4.2g(7.0mmol)のホスホニウム塩**23c**を得た(79%)。1.1g(1.8mmol)のホスホニウム塩**23c**と832mg(2mmol)の8'-apo-  $\beta$ -carotenalから、**24a**の合成法と同様の方法で5時間加熱還流して、**24c**を23%の収率で得た(270mg, 0.41mmol, mp 117-119°C)。赤色結晶。 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) 7.93 (s, 1H, Ar), 7.8 (m, 3H, Ar), 7.6 (m, 2H, Ar), 7.00 (d, 1H, Car), 6.1-6.8 (m, 13H, Car), 5.55 (s, 1H, CH), 3.81 (d, 2H,  $J=10.98$ Hz,  $CH_2$ ), 3.72 (d, 2H,  $J=11.60$ Hz,  $CH_2$ ), 2.08 (s, 3H,  $CH_3$ ), 2.0 (m, 11H,  $CH_3 \times 3 + CH_2$ ), 1.72 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.6 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.5 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.34 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.03 (s, 6H,  $CH_3 \times 2$ ), 0.83 (s, 3H,  $CH_3$ ), MS(FAB) Found:  $m/z$

654.432. Calcd for  $C_{47}H_{58}O_2$ :  $M^+$ , 654.444.

2-(7'-Apo- $\beta$ -caroten-7'-yl)-6-formylnaphthalene (25c). 25bの合成法と同様の方法で、100mg (0.15mmol) の24cから23%の収率で25cを得た(20mg, 0.04mmol, mp 115-118°C)。赤色結晶。  $^1H$ -NMR (  $CDCl_3$  ), 10.13 (s, 1H, CHO), 7.6-7.8 (m, 6H, Ar), 6.0-6.8 (m, 14H, Car), 2.10 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.98 (m, 11H,  $CH_3 \times 3 + CH_2$ ), 1.72 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.62 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.4 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.03 (s, 6H,  $CH_3 \times 2$ ), MS(FAB), Found: m/z 568.367. Calcd for  $C_{42}H_{48}O$ :  $M^+$ , 568.371.

2-(7'-Apo- $\beta$ -caroten-7'-yl)-7-(4,4-dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)naphthalene (24d). 0.79g (2.4mmol) の22dから、1.1g (1.8mmol) のホスホニウム塩23dを得た(76%)。 1.1g (1.8mmol) のホスホニウム塩23dと833mg (2mmol) の8'-apo- $\beta$ -carotenalから、24aの合成法と同様の方法で5時間加熱還流して、24dを15%の収率で得た(170mg, 0.27 mmol, mp 123-125°C)。赤色結晶。  $^1H$ -NMR (  $CDCl_3$  ) 7.82 (s, 1H, Ar), 7.7 (m, 3H, Ar), 7.5 (m, 2H, Ar), 6.89 (d, 1H,  $J=15.87$ Hz, Car), 6.5-6.7 (m, 3H, Ar), 6.0-6.4 (m, 8H, Car), 5.43 (s, 1H, CH), 3.73 (d, 2H,  $CH_2$ ), 3.71 (d, 2H,  $CH_2$ ), 1.99 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.9 (m, 11H,  $CH_3 \times 3 + CH_2$ ), 1.64 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.53 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.40 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.25 (s, 3H,  $CH_3$ ), 0.95 (s, 6H,  $CH_3 \times 2$ ), 0.72 (s, 3H,  $CH_3$ ), MS(FAB), Found: m/z 654.452. Calcd for  $C_{47}H_{58}O_2$ :  $M^+$ , 654.444.

2-(7'-Apo- $\beta$ -caroten-7'-yl)-7-formylnaphthalene (25d). 25bの合成法と同様の方法で、100mg (0.15mmol) の24dから 86%の収率で25dを得た(75mg, 0.13mmol mp 115-118°C)。赤色結晶。  $^1H$ -NMR (  $CDCl_3$  ) 10.04 (s, 1H, CHO), 8.17 (s, 1H, Ar), 7.7-7.8 (m, 5H, Ar), 6.93 (d, 1H,  $J=16.17$ Hz, Car), 6.0-6.8 (m, 13H, Car), 1.99 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.8-2.0 (m, 11H,  $CH_3 \times 3 + CH_2$ ), 1.7 (m, 3H,  $CH_3$ ), 1.6 (m, 5H,  $CH_2 + CH_3$ ), 1.48 (m, 2H,  $CH_2$ ), 0.94 (s, 6H,  $CH_3 \times 2$ ), MS(FAB), Found: m/z 568.367. Calcd for  $C_{42}H_{48}O$ :  $M^+$ , 568.371.

4-(7'-Apo- $\beta$ -caroten-7'-yl)-4'-(4,4-dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-biphenyl (24e). 540mg (1.5mmol) の22eから、844mg (1.35mmol) のホスホニウム塩23eを得た(90%)。 750mg (1.2mmol) のホスホニウム塩23eと416mg (1mmol) の8'-apo- $\beta$ -carotenal



から、**24a**の合成法と同様の方法で5時間加熱還流して**24e**得た。赤色結晶。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 7.44 (d, 2H, J=8.64Hz, Ar), 7.39 (d, 2H, J=7.63Hz, Ar), 7.02 (d, 2H, J=7.02, Ar), 6.94 (d, 2H, J=7.94 Hz, Ar), 6.82 (d, 1H, J=15.56Hz, Car), 6.0-6.7 (m, 13H, Car), 5.33 (s, 1H, CH), 3.68 (d, 2H, J=10.98Hz, CH<sub>2</sub>), 3.57 (d, 2H, J=10.68Hz, CH<sub>2</sub>), 1.96 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.9 (m, 11H, CH<sub>3</sub>x3+CH<sub>2</sub>), 1.65 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.42 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.96 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 0.70 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

4-(7'-Apo-β-caroten-7'-yl)-4'-formyl-biphenyl (25e). **25b**の合成法と同様の方法で、上で得られた**24e**から2step, 14%の収率で**25e**を得た(82mg, 0.14mmol, mp 154-155°C)。赤色結晶。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 10.04 (s, 1H, CHO), 7.93 (d, 2H, J=8.24Hz, Ar), 7.78 (d, 2H, J=8.24Hz, Ar), 7.61 (d, 2H, J=8.54, Ar), 7.54 (d, 2H, J=8.54 Hz, Ar), 6.99 (d, 1H, J=15.56Hz, Car), 6.6-6.8 (m, 5H, Car), 6.3-6.5 (m, 5H, Car), 6.1 (m, 3H, Car), 2.07 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.0 (m, 11H, CH<sub>3</sub>x3+CH<sub>2</sub>), 1.72 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.6 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.5 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.03 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), MS(FAB), Found: m/z 594.381. Calcd for C<sub>44</sub>H<sub>50</sub>O: M+, 594.386.

3-(7'-Apo-β-caroten-7'-yl)-4'-(4,4-dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-biphenyl (24f). 1.7g(4.9mmol)の**22f**から、611mg(0.8mmol)のホスホニウム塩**23f**を得た(16%)。611mg(0.8mmol)のホスホニウム塩**23f**と340mg(0.8mmol)の8'-apo-β-carotenalから、**24a**の合成法と同様の方法で5時間加熱還流して、**24f**を7%の収率で得た(40mg, 0.06mmol, mp 92-95°C)。赤色結晶。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 7.6 (m, 5H, Ar), 7.4 (m, 3H, Ar), 6.93 (d, 1H, J=16.48Hz, Car), 6.6-6.7 (m, 5H, Car), 6.0-6.4 (m, 8H, Car), 5.45 (s, 1H, CH), 3.79 (d, 2H, J=10.98Hz, CH<sub>2</sub>), 3.70 (d, 2H, J=10.38Hz, CH<sub>2</sub>), 2.06 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.0 (m, 11H, CH<sub>3</sub>x3+CH<sub>2</sub>), 1.72 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.6 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.32 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.03 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 0.82 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), MS(FAB):m/z 680(M<sup>+</sup>).

3-(7'-Apo-β-caroten-7'-yl)-4'-formyl-biphenyl (25f). **25b**の合成法と同様の方法で、40mg(0.06mmol)の**24f**から66%の収率で**25f**を得た(23mg, 0.04mmol, mp 115-117°C)。赤色結晶。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 9.96 (s, 1H, CHO), 7.85 (d, 2H, J=8.24Hz, Ar), 7.69 (



d, 2H,  $J=8.24\text{Hz}$ , Ar), 7.57 (s, 1H, Ar), 7.37 (m, 3H, Ar), 6.86 (d, 1H,  $J=15.87\text{Hz}$ , Car), 6.6 (m, 5H, Car), 6.0-6.4 (m, 8H, Car), 1.97 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.88 (m, 11H,  $\text{CH}_3 \times 3 + \text{CH}_2$ ), 1.62 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.52 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.38 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.94 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), MS(FAB) Found:  $m/z$  594.384. Calcd for  $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{O}$ :  $M^+$ , 594.386.

4-(7'-Apo- $\beta$ -caroten-7'-yl)-3'-(4,4-dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-biphenyl (24g). 1.1g (3.2mmol)の**21g**から、1.8g (3.2mmol)のホスホニウム塩**23g**を得た(100%)。1.12g(2mmol)のホスホニウム塩**23g**と832mg(2mmol)の8'-apo- $\beta$ -carotenalから、**24a**の合成法と同様の方法で5時間加熱還流して、**24g**を14%の収率で得た(188mg, 0.03mmol, mp 86-88°C)。赤色結晶。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.66 (s, 1H, Ar), 7.3-7.6 (m, 7H, Ar), 6.83 (d, 1H, Car), 6.5-6.6 (m, 5H, Car), 6.0-6.4 (m, 8H, Car), 5.36 (s, 1H, CH), 3.69 (d, 2H,  $J=10.90\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.59 (d, 2H,  $J=10.37\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 1.8-2.0 (m, 14H,  $\text{CH}_3 \times 4 + \text{CH}_2$ ), 1.63 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.53 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.40 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.22 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.95 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 0.71 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), MS(FAB):  $m/z$  680( $M^+$ ).

4-(7'-Apo- $\beta$ -caroten-7'-yl)-3'-formyl-biphenyl (25g). **25b**の合成法と同様の方法で、100mg (0.15mmol)の**24g**から16%の収率で**25g**を得た(14mg, 0.024mmol, mp 105-108°C)。赤色結晶。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 9.99 (s, 1H, CHO), 8.02 (d, 2H,  $J=8.24\text{Hz}$ , Ar), 7.73-8.02 (m, 2H, Ar), 7.4-7.6 (m, 5H, Ar), 6.85 (d, 1H,  $J=15.87\text{Hz}$ , Car), 6.45-6.65 (m, 5H, Car), 6.0-6.4 (m, 8H, Car), 1.97 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.9 (m, 11H,  $\text{CH}_3 \times 3 + \text{CH}_2$ ), 1.62 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.52 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.41 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 0.94 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), MS(FAB), Found:  $m/z$  594.377. Calcd for  $\text{C}_{44}\text{H}_{50}\text{O}$ :  $M^+$ , 594.386.

4-(7'-Apo- $\beta$ -caroten-7'-yl)phenyl-4'-(4,4-dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-phenyl methane (24h). 2.8g (7.4mmol)の**21h**から、3.5g (5.5mmol)のホスホニウム塩**23h**を得た(73%)。370mg(0.5mmol)のホスホニウム塩**23h**と208mg(0.5mmol)の8'-apo- $\beta$ -carotenalから、**24a**の合成法と同様の方法で5時間加熱還流して、**24h**を48%の収率で得た(170mg, 0.24mmol)。赤色結晶。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 7.43 (m, 4H, Ar), 7.21 (m, 4H, Ar), 6.83 (d, 1H,  $J=15.83\text{Hz}$ , Car), 6.1-6.7 (m, 13H, Car), 5.37 (s, 1H, CH), 3.97 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.75 (d, 2H,  $J=10.99\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 3.66 (d, 2H,  $J=11.68\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_2$ ), 2.04 (s, 3H,

CH<sub>3</sub>), 1.98 (m, 11H, CH<sub>3</sub>x3+CH<sub>2</sub>), 1.73 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.56 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.30 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.04 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 0.80 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

4-(7'-Apo-β-caroten-7'-yl)phenyl-4'-formylphenylmethane (25h), 25bの合成法と同様の方法で、321mg (0.46mmol)の24hから39%の収率で25hを得た(110mg, 0.18mmol, mp 72-74℃)。赤色結晶。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 9.98 (s, 1H, CHO), 7.82 (d, 2H, J=8.24Hz, Ar), 7.38 (m, 4H, Ar), 7.12 (m, 2H, Ar), 6.85 (d, 1H, J=15.87Hz, Car), 6.6-6.7 (m, 4H, Car), 6.57 (d, 1H, J=15.87Hz, Car), 6.1-6.5 (m, 8H, Car), 4.04 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.04 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.98 (m, 11H, CH<sub>3</sub>x3+CH<sub>2</sub>), 1.72 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.63 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.49 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.03 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), MS(FAB), Found: m/z 608.394. Calcd for C<sub>44</sub>H<sub>52</sub>O: M<sup>+</sup>; 608.402.

5-(7'-Apo-β-caroten-7'-yl)-3,3,3',3'-tetramethyl-5'-(4,4-dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-1,1'-spirobi-indane (24i), 1.65g (3.4mmol)の21iから、0.54g (3.2mmol)のホスホニウム塩23iを得た(73%)。745mg(1mmol)のホスホニウム塩23iと416mg(1mmol)の8'-apo-β-carotenalから、24aの合成法と同様の方法で5時間加熱還流して、24iを25%の収率で得た(200mg, 0.25mmol, mp 105-107℃)。赤色結晶。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 6.5-7.2 (m, 12H, Ar, Car), 6.0-6.4 (m, 8H, Car), 5.31 (s, 1H, CH), 3.67 (d, 2H, J=10.98Hz, CH<sub>2</sub>), 3.57 (d, 2H, J=10.37Hz, CH<sub>2</sub>), 2.26 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.1-2.3 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.96 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.8-1.95 (m, 8H, CH<sub>3</sub>x2+CH<sub>2</sub>), 1.64 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.53 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.4 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.15-1.35 (m, 15H, CH<sub>3</sub>x5), 0.95 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 0.70 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), MS(FAB): m/z 802(M<sup>+</sup>).

5-(7'-Apo-β-caroten-7'-yl)-5'-formyl-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobi-indane (25i), 25bの合成法と同様の方法で、43mg(0.05mmol)の24iから36%の収率で25iを得た(14mg, 0.02mmol, mp 119-121℃)。赤色結晶。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 9.90 (s, 1H, CHO), 7.63 (s, 1H, Ar), 7.57 (m, 1H, Ar), 7.45 (m, 1H, Ar), 7.05 (m, 1H, Ar), 6.8-6.9 (m, 2H, Ar+Car), 6.5-6.7 (6H, Carx5+Ar), 6.0-6.4 (m, 8H, Car), 2.1-2.35 (m, 4H, CH<sub>2</sub>), 1.95 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.9 (m, 11H, CH<sub>3</sub>x3+CH<sub>2</sub>), 1.63 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.53 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.36 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.29 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 0.94 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), MS(FAB), Found: m/



z 716.488. Calcd for  $C_{53}H_{64}O_2$ :  $M^+$ , 716.496.

6-(7'-Apo-  $\beta$ -caroten-7'-yl)-3,3,3',3'-tetramethyl-6'-(4,4-dimethyl-2,6-dioxacyclohexyl)-1,1'-spirobi-indane (24j). 2.4g (5mmol) の **21j** から、2.0g (2.7mmol) のホスホニウム塩 **23j** を得た (54%)。745mg (1mmol) のホスホニウム塩 **23j** と 416mg (1mmol) の 8'-apo- $\beta$ -carotenal から、**24a** の合成法と同様の方法で 5 時間加熱還流して、**24j** を 16% の収率で得た (130mg, 0.16mmol, mp 94-97°C)。赤色結晶。 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) 7.47 (m, 1H, Ar), 7.34 (m, 1H, Ar), 7.23 (d, 1H,  $J=7.63$ Hz, Ar), 7.12 (d, 1H,  $J=7.94$ Hz, Ar), 6.90 (d, 1H, Ar), 6.84 (s, 1H, Ar), 6.75 (d, 1H,  $J=17.48$ Hz, Car), 6.6-6.7 (m, 4H, Car), 6.52 (d, 1H,  $J=15.87$ Hz, Car), 6.0-6.4 (m, 8H, Car), 3.69 (d, 2H,  $J=10.68$ Hz,  $CH_2$ ), 3.58 (d, 2H,  $J=11.90$ Hz,  $CH_2$ ), 2.3 (m, 4H,  $CH_2$ ), 2.0 (m, 14H,  $CH_2+CH_3 \times 4$ ), 1.72 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.61 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.52 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.2-1.4 (m, 15H,  $CH_3 \times 5$ ), 1.03 (s, 6H,  $CH_3 \times 2$ ), 0.75 (s, 3H,  $CH_3$ ), MS(FAB):  $m/z$  802( $M^+$ ).

6-(7'-Apo-  $\beta$ -caroten-7'-yl)-6'-formyl-3,3,3',3'-tetramethyl-1,1'-spirobi-indane (25j), **25b** の合成法と同様の方法で、80mg (0.1mmol) の **24j** から 39% の収率で **25j** を得た (25mg, 0.035mmol, mp 108-109°C)。赤色結晶。 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) 9.80 (s, 1H CHO), 7.69 (dd, 1H,  $J=1.52, 7.93$ Hz, Ar), 7.07 (d, 1H,  $J=7.94$ Hz, Ar), 6.69 (d, 1H, Ar), 6.67 (d, 1H,  $J=15.87$ Hz, Car), 6.6-6.7 (m, 5H, Car, Ar), 6.42 (d, 1H,  $J=15.87$ Hz, Car), 6.0-6.4 (m, 9H, Car, Ar), 2.15-2.35 (m, 4H,  $CH_2$ ), 1.8-2.0 (m, 11H,  $CH_2+CH_3 \times 3$ ), 1.62 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.54 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.45 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.39 (m, 2H,  $CH_2$ ), 1.33 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.30 (s, 3H,  $CH_3$ ), 1.27 (s, 3H,  $CH_3$ ), 0.94 (s, 6H,  $CH_3 \times 2$ ), MS(FAB), Found:  $m/z$  716.496. Calcd for  $C_{53}H_{64}O_2$ :  $M^+$ , 716.496.

Methyl 4-(7'-apo-  $\beta$ -caroten-7'-yl)benzoate (29). 4.4g (19mmol) の methyl *p*-bromomethylbenzoate から、6.2g (12.7mmol) のホスホニウム塩 **23a** を得た (66%)。2.36g (4.8mmol) のホスホニウム塩と 1.66g (4mmol) の 8'-apo- $\beta$ -carotenal から、**24a** の合成法と同様の方法で 5 時間加熱還流して、**29** を 62% の収率で得た (1.36g, 2.47 mmol, mp 172-176°C (lit.<sup>3b</sup>) 168-170°C)。赤色結晶。 $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ) 7.96 (d, 2H,  $J=8.24$ Hz, Ar), 7.48 (d, 2H,  $J=8.55$ Hz, Ar), 6.97 (d, 1H,  $J=15.86$ Hz, Car), 6.6-6.7 (m,



5H, Car), 6.1-6.5 (m, 8H, Car), 3.92 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.05 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.99 (m, 11H, CH<sub>3</sub>x3+CH<sub>2</sub>), 1.72 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.64 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.03 (m, 6H, CH<sub>3</sub>x2), MS(FAB): m/z 548(M<sup>+</sup>).

4-(7'-Apo-β-caroten-7'-yl)benzoate (30), 550mg (1mmol)の29をCH<sub>3</sub>OH-THF-10%KOH(20ml:60ml:10ml)中の混合溶媒に溶かし、室温で16時間攪拌した後、中和し、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>で抽出した。乾燥し、溶媒を留去の後、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>OHで再結晶すると、36%の収率で30が得られた。(192mg, 0.36mmol, mp 205-208℃)。赤色結晶。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 8.04 (br, 2H, Ar), 7.49 (br, 2H, Ar), 6.97 (br, 1H, Car), 6.0-6.8 (m, 13H, Car), 2.0 (m, 14H, CH<sub>3</sub>x4+CH<sub>2</sub>), 1.72 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.55 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.03 (m, 6H, CH<sub>3</sub>x2), MS(FAB): m/z 534 (M<sup>+</sup>).

4-Methyl-(7'-apo-β-caroten-7'-yl)benzene (31), 1.2g(6.5mmol)のp-bromomethyl tolueneから、0.92g(2.0mmol)のホスホニウム塩を得た(31%)。895mg(2mmol)のホスホニウム塩と832g(2mmol)の8'-apo-β-carotenalから、24aの合成法と同様の方法で5時間加熱還流して、24jを6%の収率で得た(50g, 0.1mmol mp 172-175℃)。赤色結晶 <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 7.32 (d, 2H, J=8.24Hz, Ar), 7.13 (d, 2H, J=7.63Hz, Ar), 6.83 (d, 1H, J=16.18Hz, Car), 6.6-6.7 (m, 4H, Car), 6.58 (d, 1H, J=16.25Hz, Car), 6.2-6.4 (m, 5H, Car), 6.1-6.2 (m, 3H, Car), 2.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.04 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.0 (m, 11H, CH<sub>3</sub>x3+CH<sub>2</sub>), 1.72 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.53 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.47 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.03 (m, 6H, CH<sub>3</sub>x2), MS(FAB): m/z 504 (M<sup>+</sup>).

#### 7.4 カロテノイド結合ポルフィリンの合成

C-ZnP(14B), 20mg(0.04mmol)の25a、68mg(0.2mmol)のジピリルメタン(26)<sup>8)</sup>、及び26mg(0.16mmol)のp-methoxycarbonylbenzaldehydeを乾燥C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-CH<sub>3</sub>CN(4.5ml:10.5ml)に溶かし、CCl<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>H 6.8mgを加え、室温で5時間攪拌した。p-chloranil 80mg(0.3mmol)を加え、さらに2時間攪拌し、アルミナのショートカラムを通した後溶媒を留去した。残渣を20ml程度のCH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>溶かし、zinc acetateのCH<sub>3</sub>OH溶液を1ml加えて数分攪拌し、亜鉛ポルフィリンにした。溶媒を留去すると3種類のポル

フィリンが得られた。蒸留して $\text{CH}_3\text{OH}$ を除いた $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ を用い、フラッシュカラムクロマトグラフィーで精製した。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - $\text{CH}_3\text{OH}$ で再結晶すると、目的のC-ZnP(14B)は、25aに対し81%の収率で得られた(45mg, 0.032mmol)。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 10.14 (s, 2H, meso), 8.42 (d, 2H,  $J=8.12\text{Hz}$ , Ar), 8.10 (d, 2H,  $J=8.12\text{Hz}$ , Ar), 8.00 (d, 2H,  $J=8.12\text{Hz}$ , Ar), 7.84 (d, 2H,  $J=8.12\text{Hz}$ , Ar), 7.24 (s, 1H, Car), 6.97 (d, 1H,  $J=15.81\text{Hz}$ , Car), 6.79 (dd, 1H, Car), 6.7 (m, 3H, Car), 6.52 (d, 2H,  $J=11.97\text{Hz}$ , Car), 6.37 (d, 1H, Car), 6.3 (m, 1H, Car), 6.27 (m, 1H, Car), 6.1-6.2 (m, 3H, Car), 4.14 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.9 (m, 8H,  $\text{CH}_2\times 4$ ), 2.52 (s, 6H,  $\text{CH}_3\times 2$ ), 2.41 (s, 6H,  $\text{CH}_3\times 2$ ), 2.23 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.16 (m, 8H,  $\text{CH}_2\times 4$ ), 2.05 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.0 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.0 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.99 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.73 (m, 11H,  $\text{CH}_2\times 4+\text{CH}_3$ ), 1.6 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.5 (m, 10H,  $\text{CH}_2\times 5$ ), 1.4 (m, 8H,  $\text{CH}_2\times 4$ ), 1.04 (s, 6H,  $\text{CH}_3\times 2$ ), 0.91 (t, 12H,  $J=7.26\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3\times 4$ ), MS(FAB), Found:  $m/z$  1386.858. Calcd for  $\text{C}_{93}\text{H}_{118}\text{N}_4\text{O}_2\text{Zn}$ :  $M^+$ , 1386.855.

**C-H<sub>2</sub>P(14B).** C-ZnP(14B)を $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ に溶かし、1N HCl水溶液と数回震蕩した後 $\text{NaHCO}_3$ 水溶液で乾燥し溶媒留去した。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - $\text{CH}_3\text{OH}$ で再結晶すると定量的にC-H<sub>2</sub>P(14B)が得られた。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 10.24 (s, 2H, meso), 8.45 (d, 2H,  $J=7.69\text{Hz}$ , Ar), 8.20 (d, 3H,  $J=8.13\text{Hz}$ , Ar), 8.02 (d, 2H,  $J=7.69\text{Hz}$ , Ar), 7.84 (d, 2H, Ar), 7.23 (s, 1H, Car), 7.00 (d, 1H,  $J=14.53\text{Hz}$ , Car), 6.8 (m, 1H, Car), 6.7 (m, 3H, Car), 6.5 (d, 2H, Car), 6.25-6.45 (d, 3H, Car), 6.2 (m, 3H, Car), 4.13 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.98 (m, 8H,  $\text{CH}_2\times 4$ ), 2.56 (s, 6H,  $\text{CH}_3\times 2$ ), 2.46 (s, 6H,  $\text{CH}_3\times 2$ ), 2.2 (m, 11H,  $\text{CH}_2\times 4+\text{CH}_3$ ), 2.0 (m, 11H,  $\text{CH}_3\times 3+\text{CH}_2$ ), 1.7-1.8 (m, 11H,  $\text{CH}_2\times 4+\text{CH}_3$ ), 1.6 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.4-1.5 (m, 10H,  $\text{CH}_2\times 5$ ), 1.3-1.4 (m, 8H,  $\text{CH}_2\times 4$ ), 1.04 (s, 6H,  $\text{CH}_3\times 2$ ), 0.89 (m, 12H,  $\text{CH}_3\times 4$ ), -2.4 (br, 2H, NH) MS(FAB), Found:  $m/z$  1325.948. Calcd for  $\text{C}_{93}\text{H}_{121}\text{N}_4\text{O}_2$ :  $M+H^+$ , 1325.949.

**C-ZnP(13B).** C-ZnP(14B)の合成法と同様の方法で、11mg(0.02mmol)の25bから、29%の収率でC-ZnP(13B)を得た(8mg, 0.006mmol)。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 10.18 (s, 2H, meso), 8.45 (d, 2H,  $J=8.55\text{Hz}$ , Ar), 8.19 (m, 3H, Ar), 7.93 (d, 1H,  $J=8.27\text{Hz}$ , Ar), 7.87 (d, 1H,  $J=7.70\text{Hz}$ , Ar), 7.70 (t, 1H, Ar), 7.06 (s, 1H,  $J=15.39\text{Hz}$ , Car), 6.85 (d, 1H,  $J=15.81\text{Hz}$ , Car), 6.6 (m, 4H, Car), 6.35 (d, 2H,  $J=14.96\text{Hz}$ , Car), 6.30 (d, 1H,



$J=11.96\text{Hz}$ , Car), 6.2 (m, 2H, Car), 6.1 (m, 3H, Car), 4.14 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.95 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 2.53 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.43 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.2 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 2.09 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.0 (m, 11H,  $\text{CH}_3 \times 3 + \text{CH}_2$ ), 1.7-1.8 (m, 11H,  $\text{CH}_2 \times 4 + \text{CH}_3$ ), 1.6 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.5 (m, 10H,  $\text{CH}_2 \times 5$ ), 1.4 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 1.02 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 0.89 (m, 12H,  $\text{CH}_3 \times 4$ ), MS(FAB):  $m/z$  1387-1392( $\text{M}^+$ ).

**C-H<sub>2</sub>P(13B).** C-H<sub>2</sub>P(14B)の合成法と同様の方法で、C-ZnP(13B)から定量的にC-H<sub>2</sub>P(13B)を得た。<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 10.25 (s, 2H, meso), 8.45 (d, 2H,  $J=6.83\text{Hz}$ , Ar), 8.19 (m, 3H, Ar), 7.92 (d, 1H, Ar), 7.84 (d, 1H, Ar), 7.69 (t, 1H, Ar), 7.1 (d, 1H, Car), 6.84 (d, 1H, Car), 6.64 (m, 4H, Car), 6.1-6.4 (m, 8H, Car), 4.13 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.98 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 2.55 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.46 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.2 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 2.09 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.0 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.95 (m, 9H,  $\text{CH}_3 \times 3$ ), 1.65-1.8 (m, 11H,  $\text{CH}_2 \times 4 + \text{CH}_3$ ), 1.6 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.4-1.5 (m, 10H,  $\text{CH}_2 \times 5$ ), 1.3-1.4 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 1.02 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.01 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.8-0.9 (m, 12H,  $\text{CH}_3 \times 4$ ), -2.41 (br 2H, NH) MS(FAB):  $m/z$  1326( $\text{M}+2\text{H}^+$ ).

**C-ZnP(26N).** C-ZnP(14B)の合成法と同様の方法で、10mg(0.018mmol)の25cから、12%の収率でC-ZnP(26N)を得た(3mg, 0.002mmol)。<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 10.09 (s, 2H, meso), 8.35 (m, 2H, Ar), 8.11 (d, 5H, Car), 7.83 (d, 1H, Ar), 7.76 (d, 1H, Ar), 7.08 (d, 1H, Car), 6.87 (d, 1H, Car), 6.5-6.7 (m, 5H, Car), 6.15-6.4 (m, 3H, Car), 6.0-6.1 (m, 4H, Car), 4.03 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.5 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 2.55 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.42 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.0-2.1 (m, 11H,  $\text{CH}_2 \times 4 + \text{CH}_3$ ), 1.85-2.0 (m, 11H,  $\text{CH}_3 \times 3 + \text{CH}_2$ ), 1.6-1.7 (s, 11H,  $\text{CH}_2 \times 4 + \text{CH}_3$ ), 1.55 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.4 (m, 10H,  $\text{CH}_2 \times 5$ ), 1.3 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 0.94 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 0.8 (m, 12H,  $\text{CH}_3 \times 4$ ) MS(FAB):  $m/z$  1437-1442( $\text{M}^+$ ).

**C-H<sub>2</sub>P(26N).** C-H<sub>2</sub>P(14B)の合成法と同様の方法で、C-ZnP(26N)から定量的にC-H<sub>2</sub>P(26N)を得た。<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 10.25 (s, 2H, meso), 8.45 (m, 2H, Ar), 8.2 (m, 5H, Ar), 7.95 (d, 1H, Ar), 7.9 (d, 1H, Ar), 7.17 (d, 1H,  $J=16.12\text{Hz}$ , Car), 7.00 (d, 1H,  $J=15.62\text{Hz}$ , Car), 6.7 (m, 4H, Car), 6.5 (m, 1H, Car), 6.25-6.4 (m, 3H, Car), 6.1-6.2 (m, 4H, Car), 4.13 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.49 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 2.43 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.42 (s, 6H,



CH<sub>3</sub>x2), 2.18 (m, 11H, CH<sub>2</sub>x4+CH<sub>3</sub>), 2.05 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.04 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.4-1.5 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 1.3-1.4 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 1.05 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 0.9 (m, 12H, CH<sub>3</sub>x4), -2.4 (br 2H, NH) MS(FAB): m/z 1376(M+2H<sup>+</sup>).

**C-ZnP(27N).** C-ZnP(14B)の合成法と同様の方法で、18mg(0.03mmol)の25dから、19%の収率でC-ZnP(27N)を得た(8mg, 0.006mmol)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 10.17 (s, 2H, meso), 8.45 (m, 3H, Ar), 8.1-8.2 (m, 5H, Ar), 7.95 (s, 1H, Ar), 7.89 (d, 1H, J=7.89Hz, Ar), 7.12 (d, 1H, J=16.60Hz, Car), 6.88 (d, 1H, J=15.62Hz, Car), 6.6-6.8 (m, 4H, Car), 6.45 (m, 2H, Car), 6.2-6.4 (m, 3H, Car), 6.1-6.2 (m, 3H, Car), 4.14 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.92 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 2.42 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.38 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.1-2.2 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 2.12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.9-2.1 (m, 11H, CH<sub>3</sub>x3+CH<sub>2</sub>), 1.7-1.8 (m, 11H, CH<sub>3</sub>+CH<sub>2</sub>x4), 1.63 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.5 (m, 10H, CH<sub>2</sub>x5), 1.4 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 1.03 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 0.9 (q, 12H, CH<sub>3</sub>x4), MS(FAB): m/z 1437-1442(M<sup>+</sup>).

**C-H<sub>2</sub>P(27N).** C-H<sub>2</sub>P(14B)の合成法と同様の方法で、C-ZnP(27N)から定量的にC-H<sub>2</sub>P(27N)を得た。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 10.25 (s, 2H, meso), 8.45 (m, 3H, Ar), 8.1-8.25 (m, 5H, Ar), 8.0 (m, 2H, Ar), 7.13 (d, 1H, J=16.12Hz, Car), 6.99 (d, 1H, J=16.11Hz, Car), 6.6-6.7 (m, 4H, Car), 6.25-6.4 (m, 5H, Car), 6.1-6.2 (m, 3H, Car), 4.13 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.98 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 2.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.43 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.1-2.2 (m, 11H, CH<sub>2</sub>x4+CH<sub>3</sub>), 2.0 (m, 11H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>x3), 1.7-1.8 (m, 11H, CH<sub>2</sub>x4+CH<sub>3</sub>), 1.6-1.7 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.45 (m, 10H, CH<sub>2</sub>x5), 1.35 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 1.03 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 0.89 (q, 12H, CH<sub>3</sub>x4), -2.36 (br 2H, NH), MS(FAB): m/z 1376(M+2H<sup>+</sup>).

**C-ZnP(4P04).** C-ZnP(14B)の合成法と同様の方法で、12mg(0.02mmol)の24eから、31%の収率でC-ZnP(4P04)を得た(9mg, 0.006mmol)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 10.15 (s, 2H, meso), 8.44 (d, 2H, J=8.12Hz, Ar), 8.19 (d, 2H, J=8.12Hz, Ar), 8.12 (d, 2H, J=8.12Hz, Ar), 8.02 (d, 2H, J=8.12Hz, Ar), 7.94 (d, 2H, J=8.55Hz, Ar), 7.69 (d, 2H, J=8.55Hz, Ar), 7.09 (d, 1H, J=16.24Hz, Car), 6.7 (m, 5H, Car), 6.46 (d, 2H, J=14.96Hz, Car), 6.39 (d, 1H, J=12.83Hz, Car), 6.34 (m, 1H, Car), 6.29 (m, 2H, Car), 6.1-6.2 (m, 3H, Car), 4.14 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.92 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 2.52 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.1-2.2

(m, 11H,  $\text{CH}_2 + \text{CH}_3$ ), 2.0 (m, 11H,  $\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \times 3$ ), 1.7-1.8 (m, 11H,  $\text{CH}_2 \times 4 + \text{CH}_3$ ), 1.6-1.7 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.5 (m, 10H,  $\text{CH}_2 \times 5$ ), 1.4 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 1.04 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 0.92 (t, 12H,  $J=7.26\text{Hz}$ ,  $\text{CH}_3 \times 4$ ) MS(FAB):  $m/z$  1463-1468( $\text{M}^+$ ).

**C-H<sub>2</sub>P(4P04)**, **C-H<sub>2</sub>P(14B)**の合成法と同様の方法で、**C-ZnP(4P04)**から定量的に**C-H<sub>2</sub>P(4P04)**を得た。<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 10.25 (s, 2H, meso), 8.44 (d, 2H,  $J=8.12\text{Hz}$ , Ar), 8.22 (d, 2H,  $J=8.12\text{Hz}$ , Ar), 8.13 (d, 2H,  $J=7.69\text{Hz}$ , Ar), 8.04 (d, 2H,  $J=8.12\text{Hz}$ , Ar), 7.95 (d, 2H,  $J=8.13\text{Hz}$ , Ar), 7.69 (d, 2H,  $J=8.12\text{Hz}$ , Ar), 7.05 (d, 1H,  $J=15.81\text{Hz}$ , Car), 6.7 (m, 5H, Car), 6.46 (d, 2H,  $J=14.96\text{Hz}$ , Car), 6.39 (d, 1H,  $J=15.81\text{Hz}$ , Car), 6.35 (d, 1H,  $J=12.40\text{Hz}$ , Car), 6.29 (d, 2H,  $J=10.26\text{Hz}$ , Car), 6.1-6.2 (m, 3H, Car), 4.13 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.98 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 2.56 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.46 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.2 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 2.14 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.0 (m, 11H,  $\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \times 3$ ), 1.7-1.8 (m, 11H,  $\text{CH}_2 \times 4 + \text{CH}_3$ ), 1.6-1.7 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.5 (m, 10H,  $\text{CH}_2 \times 5$ ), 1.3-1.4 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 1.04 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 0.9 (m, 12H,  $\text{CH}_3 \times 4$ ), -2.3 (br, 2H, NH), MS(FAB):  $m/z$  1402( $\text{M} + 2\text{H}^+$ ).

**C-ZnP(3P04)**, **C-ZnP(14B)**の合成法と同様の方法で、18mg (0.03mmol)の**25f**から、34%の収率で**C-ZnP(3P04)**を得た(10mg, 0.007mmol)。<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 10.17 (s, 2H, meso), 8.43 (d, 2H,  $J=7.82\text{Hz}$ , Ar), 8.19 (d, 2H,  $J=7.81\text{Hz}$ , Ar), 8.14 (d, 2H,  $J=7.82\text{Hz}$ , Ar), 8.05 (m, 3H, Ar), 7.57 (d, 1H,  $J=4.39\text{Hz}$ , Ar), 7.11 (d, 1H,  $J=16.08\text{Hz}$ , Car), 6.82 (d, 1H,  $J=16.04$ ), 6.6-6.7 (m, 4H, Car), 6.48 (d, 2H,  $J=14.64\text{Hz}$ , Car), 6.2-6.4 (m, 3H, Car), 6.1-6.2 (m, 3H, Car), 4.14 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 3.95 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 2.54 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.42 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.1-2.2 (m, 11H,  $\text{CH}_2 + \text{CH}_3$ ), 2.0 (m, 11H,  $\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \times 3$ ), 1.7-1.8 (m, 11H,  $\text{CH}_2 \times 4 + \text{CH}_3$ ), 1.6 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.5 (m, 10H,  $\text{CH}_2 \times 5$ ), 1.4 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 1.04 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 0.9 (m, 12H,  $\text{CH}_3 \times 4$ ) MS(FAB):  $m/z$  1463-1468( $\text{M}^+$ ).

**C-H<sub>2</sub>P(3P04)**, **C-H<sub>2</sub>P(14B)**の合成法と同様の方法で、**C-ZnP(3P04)**から定量的に**C-H<sub>2</sub>P(3P04)**を得た。<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 10.25 (s, 2H, meso), 8.43 (d, 2H,  $J=7.81\text{Hz}$ , Ar), 8.19 (d, 2H,  $J=7.82\text{Hz}$ , Ar), 8.14 (d, 2H,  $J=8.30\text{Hz}$ , Ar), 8.02 (d+br, 3H, Ar), 7.81 (br, 1H, Ar), 7.56 (d, 2H,  $J=4.89\text{Hz}$ , Ar), 7.11 (d, 1H,  $J=16.11\text{Hz}$ , Car), 6.82 (d, 1H,  $J=15.62\text{Hz}$ , Car), 6.6-6.7 (m, 4H, Car), 6.45 (d, 2H,  $J=14.65\text{Hz}$ , Car), 6.2-6.4 (m, 3H,



Car), 6.1-6.2 (m, 3H, Car), 4.14 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.98 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 2.57 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.1-2.23 (m, 11H, CH<sub>2</sub>x4.CH<sub>3</sub>), 2.0 (m, 11H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>x3), 1.7-1.8 (m, 11H, CH<sub>2</sub>x4+CH<sub>3</sub>), 1.6 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.45 (m, 10H, CH<sub>2</sub>x5), 1.35 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 1.03 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 0.90 (m, 12H, CH<sub>3</sub>x4), -2.3 (br 2H, NH) MS(FAB): m/z 1402(M+2H<sup>+</sup>).

**C-ZnP(4P03), C-ZnP(14B)**の合成法と同様の方法で、18mg(0.03mmol)の25gから、23%の収率でC-ZnP(4P03)を得た(15mg, 0.01mmol)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 10.16 (s, 2H, meso), 8.43 (d, 3H, Ar), 8.20 (d, 2H, J=7.82Hz, Ar), 8.06 (m, 2H, Ar), 7.82 (m, 3H, Ar), 7.52 (d, 2H, J=8.30Hz, Ar), 6.95 (d, 1H, J=16.11Hz, Car), 6.6-6.7 (m, 5H, Car), 6.1-6.5 (m, 8H, Car), 4.14 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.92 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 2.54 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.42 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.1 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 1.95-2.1 (m, 14H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>x4), 1.7-1.8 (m, 11H, CH<sub>2</sub>x4+CH<sub>3</sub>), 1.62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.5 (m, 10H, CH<sub>2</sub>x5), 1.4 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 1.33 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.04 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 0.9 (m, 12H, J=7.26Hz, CH<sub>3</sub>x4), MS(FAB): m/z 1463-1468(M<sup>+</sup>).

**C-H<sub>2</sub>P(4P03), C-H<sub>2</sub>P(14B)**の合成法と同様の方法で、C-ZnP(4P03)から定量的にC-H<sub>2</sub>P(4P03)を得た。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 10.25 (s, 2H, meso), 8.45 (m, 3H, Ar), 8.2 (m, 2H, Ar), 8.05 (d, 2H, Ar), 7.80 (m, 3H, Ar), 7.55 (m, 2H, Ar), 7.00 (d, 1H, J=15.14Hz, Car), 6.6-6.7 (m, 5H, Car), 6.1-6.5 (m, 8H, Car), 4.13 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.98 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 2.56 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.2 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 2.0 (m, 14H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>x4), 1.75 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 1.6 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.5 (m, 10H, CH<sub>2</sub>x5), 1.35 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 1.03 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 0.9 (m, 12H, CH<sub>3</sub>x4), -2.37 (br, 2H, NH), MS(FAB): m/z 1402(M+2H<sup>+</sup>).

**C-ZnP(P1), C-ZnP(14B)**の合成法と同様の方法で、10mg(0.03mmol)の25hから、11%の収率でC-ZnP(P1)を得た(5mg, 0.003mmol)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 10.11 (s, 2H, meso), 8.44 (d, 2H, J=8.12Hz, Ar), 8.19 (d, 2H, J=8.12Hz, Ar), 7.99 (d, 2H, J=7.69Hz, Ar), 7.56 (d, 4H, Ar), 7.42 (d, 2H, J=8.12Hz, Ar), 7.01 (d, 1H, J=15.82Hz, Car), 6.7 (m, 5H, Car), 6.1-6.5 (d, 8H, Car), 4.36 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4.14 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.9 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4



), 2.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.40 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.1-2.2 (m, 11H, CH<sub>2</sub>x4+CH<sub>3</sub>), 2.0 (m, 11H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>x3), 1.7-1.8 (m, 11H, CH<sub>2</sub>x4+CH<sub>3</sub>), 1.6-1.7 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.5 (m, 10H, CH<sub>2</sub>x5), 1.4 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 1.05 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 0.9 (m, 12H, CH<sub>3</sub>x4), MS(FAB): m/z 1476-1480(M<sup>+</sup>).

**C-H<sub>2</sub>P(P1).** C-H<sub>2</sub>P(14B)の合成法と同様の方法で、C-ZnP(P1)から定量的にC-H<sub>2</sub>P(P1)を得た。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 10.23 (s, 2H, meso), 8.44 (d, 2H, J=8.12Hz, Ar), 8.20 (d, 2H, J=8.12Hz, Ar), 7.99 (d, 2H, J=7.68Hz, Ar), 7.58 (d, 2H, J=7.70Hz, Ar), 7.54 (d, 2H, J=8.12Hz, Ar), 7.41 (d, 2H, J=8.12Hz, Ar), 6.96 (d, 1H, J=15.81Hz, Car), 6.6-6.7 (m, 5H, Car), 6.2-6.5 (m, 5H, Car), 6.1-6.2 (m, 3H, Car), 4.34 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.97 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 2.51 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.45 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.17 (m, 8H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>x2), 2.09(s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.00 (m, 11H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>x3), 1.7-1.8 (m, 11H, CH<sub>2</sub>x4+CH<sub>3</sub>), 1.6 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.45 (m, 10H, CH<sub>2</sub>x5), 1.35 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 1.03 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 0.90 (m, 12H, CH<sub>3</sub>x4), -2.41 (br, 2H, NH), MS(FAB) Found: m/z 1415.998. Calcd for C<sub>100</sub>H<sub>126</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>: M+H<sup>+</sup>, 1415.996.

**C-ZnP(1S5).** C-ZnP(14B)の合成法と同様の方法で、10mg(0.015mmol)の25iから、21%の収率でC-ZnP(1S5)を得た(5mg, 0.003mmol)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>), 10.20 (s, 1H, meso), 10.18 (s, 1H, meso), 8.42 (d, 2H, J=8.12Hz, Ar), 8.21 (d, 2H, J=8.54Hz, Ar), 7.91 (m, 1H, Ar), 7.82 (d, 1H, Ar), 7.55 (m, 1H, Ar), 7.45 (m, 1H, Ar), 7.17 (d, 1H, J=7.09Hz, Ar), 7.05 (d, 1H, J=8.12Hz, Ar), 6.98 (d, 1H, J=15.81Hz, Car), 6.6-6.8 (m, 5H, Car), 6.1-6.5 (d, 8H, Car), 4.13 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.98 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 2.6-2.7 (m, 3H, CH<sub>2</sub>), 2.56 (s, 4H, CH<sub>3</sub>+CH<sub>2</sub>), 2.53 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.43 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.2 (m, 10H, CH<sub>2</sub>x5), 2.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.0 (m, 11H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>x3), 1.7-1.8 (m, 11H, CH<sub>2</sub>x4+CH<sub>3</sub>), 1.61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.58 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.56 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.5 (m, 10H, CH<sub>2</sub>x5), 1.4 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 1.04 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 0.9 (m, 12H, CH<sub>3</sub>x4), 3Hは見えなかった。MS(FAB): m/z 1585-1590 (M<sup>+</sup>).

**C-H<sub>2</sub>P(1S5).** C-H<sub>2</sub>P(14B)の合成法と同様の方法で、C-ZnP(1S5)から定量的にC-H<sub>2</sub>P(1S5)を得た。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 10.25 (s, 1H, meso), 10.26 (s, 1H, meso), 8.43 (d,

1H, J=7.81Hz, Ar), 8.20 (d, 2H, Ar), 7.90 (m, 1H, Ar), 7.80 (m, 1H, Ar), 7.45 (m, 1H, Ar), 7.37 (m, 1H, Ar), 7.18 (d, 1H, J=7.33Hz, Ar), 7.04 (d, 1H, J=8.30Hz, Ar), 7.01 (d, 1H, J=15.81Hz, Car), 6.6-6.75 (m, 5H, Car), 6.1-6.5 (m, 8H, Car), 4.13 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.97 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 2.65 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.57 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.56 (s, 5H, CH<sub>3</sub>+CH<sub>2</sub>), 2.46 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.2 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 2.10 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.0 (m, 11H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>x3), 1.75 (m, 11H, CH<sub>2</sub>x4+CH<sub>3</sub>), 1.60 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.58 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.5 (m, 10H, CH<sub>2</sub>x5), 1.4 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 1.04 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 0.90 (m, 12H, CH<sub>3</sub>x4), -2.4 (br, 2H, NH), 6H (CH<sub>3</sub>x2)は見えなかった。MS(FAB): m/z 1524(M+2H<sup>+</sup>).

**C-ZnP(1S6)**, **C-ZnP(14B)**の合成法と同様の方法で、20mg(0.03mmol)の**25j**から、6%の収率で**C-ZnP(1S6)**を得た(3mg, 0.002mmol)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 10.15 (s, 1H, meso), 10.11 (s, 1H, meso), 8.43 (d, 2H, J=8.40Hz, Ar), 8.2 (m, 2H, Ar), 7.86 (dd, 1H, J=1.46, 7.81Hz, Ar), 7.58 (m, 2H, Ar), 7.13 (d, 1H, J=6.83Hz, Ar), 7.0 (m, 2H, Ar), 6.91 (d, 1H, J=16.11Hz, Car), 6.75 (m, 1H, Car), 6.4-6.7 (m, 6H, Car), 6.0-6.4 (d, 6H, Car), 4.12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.9 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 3.9 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 2.6 (m, 4H, CH<sub>2</sub>x2), 2.60 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.41 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.40 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.9-2.2 (m, 22H, CH<sub>2</sub>x5+CH<sub>3</sub>x4), 1.6-1.8 (m, 22H, CH<sub>2</sub>x5+CH<sub>3</sub>x4), 1.3-1.5 (s, 21H, CH<sub>3</sub>+CH<sub>2</sub>x9), 1.04 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 0.8-0.9 (m, 12H, CH<sub>3</sub>x4), MS(FAB): m/z 1585-1590(M<sup>+</sup>).

**C-H<sub>2</sub>P(1S6)**, **C-H<sub>2</sub>P(14B)**の合成法と同様の方法で、**C-ZnP(1S6)**から定量的に**C-H<sub>2</sub>P(1S6)**を得た。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 10.20 (s, 1H, meso), 10.16 (s, 1H, meso), 8.41 (d, 1H, J=8.40Hz, Ar), 8.16 (m, 2H, Ar), 7.82 (d, 1H, Ar), 7.55 (m, 1H, Ar), 7.25 (d, 1H, J=0.99Hz, Ar), 7.15 (d, 2H, J=7.15Hz, Ar), 7.02 (d, 1H, J=8.00Hz, Ar), 6.91 (d, 1H, J=16.12Hz, Car), 6.65 (m, 1H, Car), 6.4-6.7 (m, 6H, Car), 6.25-6.4 (m, 3H, Car), 6.1-6.2 (m, 3H, Car), 4.12 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.95 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 2.6 (m, 4H, CH<sub>3</sub>+CH<sub>2</sub>), 2.55 (d, 1H, CH<sub>2</sub>), 2.5 (s, 4H, CH<sub>3</sub>+CH<sub>2</sub>), 2.43 (m, 7H, CH<sub>3</sub>x2+CH<sub>2</sub>), 1.9-2.2 (m, 22H, CH<sub>3</sub>x4+CH<sub>2</sub>x4), 1.6-1.8 (m, 18H, CH<sub>2</sub>x5+CH<sub>3</sub>x3), 1.3-1.5 (m, 21H, CH<sub>2</sub>x9+CH<sub>3</sub>), 1.04 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 0.85 (m, 12H, CH<sub>3</sub>x4), -2.47 (br, 2H, NH), MS(FAB): m/z 1524(M+2H<sup>+</sup>).



## 7.5 カロテノイドーポルフィリンーピロメリットイミド化合物の合成

**C-ZnP-Im(14B)**, 27mg(0.05mmol)のカロテノイド化合物(25a)、850mg(0.25mol)のジピリルメタン(26)、84mg(0.2mmol)のピロメリットイミド化合物(28)から、C-ZnP(14B)の合成法と同様の方法で、収率30%でC-ZnP-Im(14B)を得た(25mg, 0.015mmol)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 10.16 (s, 2H, meso), 8.38 (s, 2H, Im), 8.04 (d, 2H, J=7.81Hz, Ar), 8.00 (d, 2H, J=7.82Hz, Ar), 7.76 (d, 2H, J=7.81Hz, Ar), 7.28 (d, 2H, J=7.81Hz, Ar), 7.22 (d, 1H, Car), 6.97 (d, 1H, J=15.62Hz, Car), 6.6-6.8 (m, 4H, Car), 6.52 (d, 2H, J=13.67Hz, Car), 6.2-6.4 (m, 3H, Car), 6.1-6.2 (m, 3H, Car), 5.26 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.94 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 3.76 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.53 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.39 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.22 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.17 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 2.0 (m, 11H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>x3), 1.7 (m, 11H, CH<sub>2</sub>x4+CH<sub>3</sub>), 1.6 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.4-1.5 (m, 14H, CH<sub>2</sub>x7), 1.3-1.4 (m, 12H, CH<sub>2</sub>x6), 1.04 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 0.90 (t, 15H, CH<sub>3</sub>x5), MS(FAB): m/z 1640-1645(M<sup>+</sup>).

**C-H<sub>2</sub>P-Im(14B)**, C-H<sub>2</sub>P(14B)の合成法と同様の方法で、定量的にC-H<sub>2</sub>P-Im(14B)を得た。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 10.21 (s, 2H, meso), 8.31 (s, 2H, Im), 8.03 (d, 2H, J=7.81Hz, Ar), 8.00 (d, 2H, J=7.81Hz, Ar), 7.83 (d, 2H, J=7.33Hz, Ar), 7.74 (d, 2H, J=7.81Hz, Ar), 7.22 (d, 1H, Car), 6.96 (d, 1H, J=16.12Hz, Car), 6.6-6.8 (m, 4H, Car), 6.56 (d, 2H, J=16.12Hz, Car), 6.3-6.4 (m, 3H, Car), 6.1-6.2 (m, 3H, Car), 5.24 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.95 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 3.76 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.55 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.22 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.15 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 1.9-2.1 (m, 11H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>x3), 1.7 (m, 11H, CH<sub>2</sub>x4+CH<sub>3</sub>), 1.62 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.5 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.4-1.5 (m, 12H, CH<sub>2</sub>x6), 1.3-1.4 (m, 12H, CH<sub>2</sub>x6), 1.04 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 0.9 (t, 15H, CH<sub>3</sub>x5), -2.4 (br, 2H, NH), MS(FAB) Found: m/z 1580.037. Calcd for C<sub>108</sub>H<sub>135</sub>N<sub>6</sub>O<sub>4</sub>: M+H<sup>+</sup>, 1580.054.

**C-ZnP-Im(P1)**, C-ZnP-Im(14B)の合成法と同様の方法で、18mg(0.03mmol)の25hから、19%の収率でC-ZnP-Im(P1)を得た(10mg, 0.006mmol)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 10.14 (s, 2H, meso), 8.23 (s, 2H, Im), 8.03 (d, 2H, J=8.12Hz, Ar), 8.00 (d, 2H, J=8.13Hz, Ar), 7.71 (d, 2H, J=8.12Hz, Ar), 7.57 (d, 2H, J=8.12Hz, Ar), 7.52 (d, 2H, J=8.12Hz, Ar),



7.42 (d, 2H,  $J=8.55\text{Hz}$ , Ar), 6.96 (d, 1H, Car), 6.6-6.7 (m, 5H, Car), 6.1-6.5 (m, 8H, Car), 5.21 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.35 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.92 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 3.71 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.48 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.37 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.1-2.2 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 2.10 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.0 (m, 11H,  $\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \times 3$ ), 1.7 (m, 13H,  $\text{CH}_2 \times 5 + \text{CH}_3$ ), 1.6 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.5 (m, 12H,  $\text{CH}_2 \times 6$ ), 1.3-1.4 (m, 12H,  $\text{CH}_2 \times 6$ ), 1.04 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 0.9 (t, 15H,  $\text{CH}_3 \times 5$ ), MS(FAB):  $m/z$  1731-1736 ( $\text{M}^+$ ).

**C-H<sub>2</sub>P-Im(P1)**, **C-H<sub>2</sub>P(14B)**の合成法と同様の方法で、**C-ZnP-Im(P1)**から定量的に**C-H<sub>2</sub>P-Im(P1)**を得た。<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 10.20 (s, 2H, meso), 8.29 (s, 2H, Im), 8.04 (d, 2H,  $J=7.69\text{Hz}$ , Ar), 8.00 (d, 2H,  $J=6.84\text{Hz}$ , Ar), 7.73 (d, 2H,  $J=8.12\text{Hz}$ , Ar), 7.57 (d, 2H,  $J=7.69\text{Hz}$ , Ar), 7.52 (d, 2H,  $J=7.69\text{Hz}$ , Ar), 7.41 (d, 2H,  $J=8.54\text{Hz}$ , Ar), 7.00 (d, 1H,  $J=14.54\text{Hz}$ , Car), 6.5-6.7 (m, 5H, Car), 6.1-6.5 (m, 8H, Car), 5.23 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 4.34 (s, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.97 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 3.75 (t, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.52 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.41 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.17 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 2.10 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.0 (m, 11H,  $\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \times 3$ ), 1.7 (m, 13H,  $\text{CH}_2 \times 5 + \text{CH}_3$ ), 1.6 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.5 (m, 12H,  $\text{CH}_2 \times 6$ ), 1.4 (m, 12H,  $\text{CH}_2 \times 6$ ), 1.04 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 0.91 (t, 15H,  $\text{CH}_3 \times 5$ ), -2.4 (br, 2H, NH), MS(FAB):  $m/z$  1670 ( $\text{M} + 2\text{H}^+$ ).

## 7.6 アミドで架橋したカロテノイド結合ポルフィリンの合成

**Porphyrin 32.** 264mg (0.8mmol)のジピリルメタン(**26**)、64mg (0.4mmol)の

acetamidobenzaldehyde

、48μl (0.4mmol)の

p

-tolualdehydeから、**C-ZnP(14B)**の合成法と同様の方法で、25%の収率で**32**を得た(100mg, 0.11mmol)。<sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ) 10.12 (s, 2H, meso), 7.99 (d, 2H,  $J=7.81\text{Hz}$ , Ar), 7.92 (d, 2H,  $J=7.81\text{Hz}$ , Ar), 7.85 (d, 2H,  $J=7.81\text{Hz}$ , Ar), 7.53 (d, 2H,  $J=7.81\text{Hz}$ , Ar), 3.92 (q, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 2.74 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.47 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.44 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.32 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.17 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 1.74 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 1.49 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 1.40 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 0.92 (t, 12H,  $\text{CH}_3 \times 4$ ), MS(FAB):  $m/z$  987-992 ( $\text{M}^+$ ).

**Porphyrin 33.** ポルフィリン**32**(43mg, 0.047mmol)をEtOH-1N HCl水溶液(10ml:20ml)に溶かし3時間加熱還流した後、 $\text{NaHCO}_3$ 飽和水溶液で中和し、水で洗い、

乾燥し、溶媒を留去した。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - $\text{CH}_3\text{OH}$ で再結晶し、51%の収率で、**33**を得た(20mg, 0.022mmol)。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 10.21 (s, 2H, meso), 7.92 (d, 2H,  $J=7.69\text{Hz}$ , Ar), 7.78 (d, 2H,  $J=8.12\text{Hz}$ , Ar), 7.53 (d, 2H,  $J=7.70\text{Hz}$ , Ar), 7.06 (d, 2H,  $J=8.12\text{Hz}$ , Ar), 3.97 (q, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 2.72 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.61 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.51 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.18 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 1.73 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 1.47 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 1.37 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 0.89 (t, 12H,  $\text{CH}_3 \times 4$ ), -2.4 (br, 2H, NH),  $\text{NH}_2$ は見えなかった。MS (FAB):  $m/z$  884( $\text{M}+\text{H}^+$ ).

**C-H<sub>2</sub>P(AMD)**. **30**(60mg, 0.11mmol), 6-chloro-2,4-dimethoxy-1,3,5-triazine (CDMT, 15mg, 0.09mmol)を乾燥 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  30mlに溶かし、氷冷下で*N*-methyilmorpholine (12 $\mu\text{l}$ , 0.11mmol)を加えた<sup>21)</sup>。1時間攪拌した後、氷冷下でポルフィリン**33**(15mg, 0.017mmol)と*N*-methyilmorpholine (12 $\mu\text{l}$ , 0.11mmol)を加え、室温で14時間攪拌した後、1N HCl水溶液、 $\text{NaHCO}_3$ 飽和水溶液、水で洗い、乾燥し、溶媒を留去した。 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ - $\text{CH}_3\text{OH}$ で再結晶し、56%の収率で、**C-H<sub>2</sub>P(AMD)**を得た(8mg, 0.0045mmol)。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 10.23 (s, 2H, meso), 8.18 (s, 1H, NH), 8.07 (s, 4H, Ar), 8.01 (d, 2H,  $J=8.12\text{Hz}$ , Ar), 7.92 (d, 2H,  $J=7.69\text{Hz}$ , Ar), 7.65 (d, 2H,  $J=8.12\text{Hz}$ , Ar), 7.55 (d, 2H,  $J=8.12\text{Hz}$ , Ar), 7.06 (d, 1H, Car), 6.6-6.7 (m, 5H, Car), 6.3-6.5 (m, 5H, Car), 6.2 (m, 3H, Car), 3.98 (q, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 2.72 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.57 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.51 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 2.2 (m, 8H,  $\text{CH}_2 + \text{CH}_3$ ), 2.11 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.0 (m, 11H,  $\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \times 3$ ), 1.73 (m, 11H,  $\text{CH}_2 \times 4 + \text{CH}_3$ ), 1.6 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.45 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 1.3-1.4 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 1.25 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.04 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 0.90 (t, 12H,  $\text{CH}_3 \times 4$ ), -2.38 (br, 2H, NH), MS(FAB):  $m/z$  1402 ( $\text{M}+3\text{H}^+$ ).

**C-ZnP(AMD)**. **C-H<sub>2</sub>P(AMD)**をzinc acetateにより定量的に亜鉛錯体にした。 $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) 10.19 (s, 2H, meso), 8.19 (s, 1H, NH), 8.02 (d, 2H,  $J=8.55\text{Hz}$ , Ar), 7.93 (d, 2H,  $J=7.70\text{Hz}$ , Ar), 7.65 (d, 2H,  $J=8.55\text{Hz}$ , Ar), 7.55 (d, 2H,  $J=7.69\text{Hz}$ , Ar), 7.06 (d, 1H,  $J=16.24\text{Hz}$ , Car), 6.6-6.8 (m, 5H, Car), 6.3-6.5 (d, 5H, Car), 6.2 (m, 3H, Car), 3.97 (t, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 2.73 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.55 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.48 (s, 6H,  $\text{CH}_3 \times 2$ ), 2.2 (m, 8H,  $\text{CH}_2 \times 4$ ), 2.11 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.9-2.0 (m, 11H,  $\text{CH}_2 + \text{CH}_3 \times 3$ ), 1.7-1.8 (m, 11H,  $\text{CH}_2 \times 4 + \text{CH}_3$ ),



), 1.6 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.5 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x5), 1.4 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 1.3-1.2 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.04 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 0.91 (t, 12H, J=7.26Hz, CH<sub>3</sub>x4), MS(FAB) Found: m/z 1461-1466(M<sup>+</sup>).

**Porphyrin 34.** 413mg (1.25mmol) のジピリルメタン(25)、100mg(0.025mmol) のピロメリットイミド (28), 163mg(1mmol) の *p*-acetamidobenzaldehyde から、32の合成法と同様の方法で、26%の収率で34を得た(80mg, 0.06mmol)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 10.16 (s, 2H, meso), 8.39 (s, 2H, Ar), 8.21 (s, 1H, NH), 8.04 (d, 2H, J=7.69Hz, Ar), 8.02 (d, 2H, J=8.12Hz, Ar), 7.89 (d, 2H, J=8.12Hz, Ar), 7.76 (d, 2H, J=8.12Hz, Ar), 5.27 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.93 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 3.77 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.49 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.38 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.37(s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.14 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x8), 1.73 (m, 10H, CH<sub>2</sub>x5), 1.5 (m, 10H, CH<sub>2</sub>x5), 1.4 (m, 12H, CH<sub>2</sub>x6), 0.90 (m, 15H, CH<sub>3</sub>x5), MS(FAB): m/z 1285-1290 (M<sup>+</sup>).

**Porphyrin 35.** 33の合成法と同様の方法で、78%の収率で35を得た(50mg, 0.042mmol)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 10.18 (s, 2H, meso), 8.02 (d, 2H, J=8.12Hz, Ar) 8.01 (s, 2H, Ar), 8.72 (d, 2H, J=8.07Hz, Ar), 7.69 (s, 1H, NH), 7.07 (d, 2H, J=8.30Hz, Ar), 5.13 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.97 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 3.69 (t, 2H, J=7.32Hz, CH<sub>2</sub>), 2.62 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.41 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.18 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x8), 1.76 (m, 10H, CH<sub>2</sub>x5), 1.47 (m, 10H, CH<sub>2</sub>x5), 1.37 (m, 12H, CH<sub>2</sub>x6), 0.90 (m, 15H, CH<sub>3</sub>x5), NH, NH<sub>2</sub>は見えなかった。MS(FAB): m/z 1182(M+H<sup>+</sup>).

**C-H<sub>2</sub>P-Im(AMD), C-H<sub>2</sub>P(AMD)**の合成法と同様の方法で、35 (10mg, 0.008mmol) から56%の収率でC-AMD-H<sub>2</sub>P-Imを得た(8mg, 0.005mmol)。<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 10.11 (s, 2H, meso), 8.22 (s, 2H, Ar), 8.08 (s, 1H, NH), 7.97 (s, 4H, Ar), 7.94 (d, 2H, J=8.30Hz, Ar), 7.93 (d, 2H, J=8.30Hz, Ar), 7.66 (d, 2H, J=8.30Hz, Ar), 7.55 (d, 2H, J=8.79Hz, Ar), 6.95 (d, 1H, J=6.95Hz, Car), 6.55-6.6 (m, 5H, Car), 6.2-6.4 (m, 5H, Car), 6.1 (m, 3H, Car), 5.14 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.87 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 3.66 (t, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.47 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.32 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.07 (m, 8H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>), 2.01(s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.9 (m, 11H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>x3), 1.6 (m, 13H, CH<sub>2</sub>x5+CH<sub>3</sub>), 1.5 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.37 (m, 10H, CH<sub>2</sub>x4), 1.25 (m, 12H, CH<sub>2</sub>x6), 1.16 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.94 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 0.9 (m, 15H, CH<sub>3</sub>x5), -2.5 (br, 2H, NH) MS(FAB) Found: m/z 1699.079. Calcd for C<sub>115</sub>H<sub>139</sub>N<sub>7</sub>O<sub>5</sub>: M+H<sup>+</sup>, 1699.092.



C-ZnP-Im(AMD), C-H<sub>2</sub>P-Im(AMD)をzinc acetateにより定量的に亜鉛錯体にした。

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) 10.18 (s, 2H, meso), 8.18 (s, 1H, NH), 8.07 (s, 4H, Ar), 8.05 (d, 2H, Ar), 8.01 (d, 2H, J=8.54Hz, Ar), 7.77 (d, 2H, J=8.70Hz, Ar), 7.65 (d, 2H, J=8.55Hz, Ar), 7.06 (d, 1H, J=16.25Hz, Car), 6.6-7.0 (m, 5H, Car), 6.2-6.6 (d, 5H, Car), 6.2 (m, 3H, Car), 5.28 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 3.94 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 3.78 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 2.55 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.39 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 2.17 (m, 8H, CH<sub>2</sub>x4), 2.11 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.0 (m, 11H, CH<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>x3), 1.8 (m, 13H, CH<sub>2</sub>x5+CH<sub>3</sub>), 1.6 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.53 (m, 10H, CH<sub>2</sub>x5), 1.4 (m, 12H, CH<sub>2</sub>x6), 1.26 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.04 (s, 6H, CH<sub>3</sub>x2), 0.90 (m, 15H, CH<sub>3</sub>x5), MS(FAB) : m/z 1760-1765 (M<sup>+</sup>).

## 8、参考文献

- 1) J. Deisenhofer, O. Epp, K. Miki, R. Huber, and H. Michel, *J. Mol. Biol.*, **180**, 385 (1984).
- 2) G. Feher, J. P. Allen, M. Y. Okamura, and D. C. Rees, *Nature*, **339**, 111 (1989).
- 3) a) G. Dirks, A. L. Moore, T. A. Moore, and D. Gust, *Photochem. Photobiol.*, **32**, 277 (1980).  
b) D. Gust, T. A. Moore, R. V. Bensasson, P. Mathis, E. J. Land, C. Chachaty, A. L. Moore, P. A. Liddel, and G. A. Nemeth, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 3631 (1985).  
c) D. Gust and T. A. Moore, *Science*, **244**, 35 (1989).  
d) D. Gust, T. A. Moore, A. L. Moore, S. J. Lees, E. Bittersmann, D. K. Luttrull, A. A. Rehms, J. M. DeGraziano, X. C. Ma, F. Gao, R. E. Belford, and T. T. Trier, *Science*, **248**, 199 (1990).
- 4) a) F. Effenberger, H. Schlosser, P. Bäuerle, S. Maier, H. Port, and H. C. Wolf, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **27**, 281 (1988).  
b) F. Effenberger and H. Schlosser, *Synthesis*, **1990**, 1085.  
c) M. Momenteau, B. Looock, P. Seta, E. Bienvenue, and B. d'Epenoux, *Tetrahedron*, **45**, 4893 (1989).
- 5) a) J. A. Cowan and J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans. I*, **1985**, 2435.  
b) R. J. Harrison, B. Pearce, G. S. Beddard, J. A. Cowan, and J. K. M. Sanders, *Chem. Phys.*, **116**, 1987, 429 (1987).
- 6) A. Osuka, S. Nakajima, K. Maruyama, N. Mataga, and T. Asahi, *Chem. Lett.*, **1991**, 1003.
- 7) a) H. Ogoshi, H. Sugimoto, T. Nishiguchi, T. Watanabe, Y. Matsuda, and Z. Yoshida, *Chem. Lett.*, **1978**, 29.  
b) M. J. Gunter and L. N. Mander, *J. Org. Chem.*, **46**, 4792 (1981).  
c) R. Young and C. K. Chang, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 898 (1985).

- d) A. Osuka, T. Nagata, F. Kobayashi, and K. Maruyama, *J. Heterocyclic Chem.*, **27**, 1657 (1990).
- 8) T. Nagata, *Bll. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 3005 (1991).
- 9) D. Tanner and O. Wennerstrom, *Acta. Chem. Scandinavica*, **B37**, 693 (1983).
- 10) T. X. Neenan and G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.*, **53**, 2489 (1988).
- 11) *Org. Synth.* III, pp200
- 12) W. J. Thompson and J. Gaudino, *J. Org. Chem.*, **49**, 5237 (1984).
- 13) N. Miyaura, T. Yanagi, and A. Suzuki., *Synth. Commun.*, **11**, 513 (1981).
- 14) J. O. Morley, *Synthesis*, **1976**, 528.
- 15) Huang-Minlon, *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 2487 (1946).
- 16) W. Baker and D. M. Besly, *J. Chem. Soc.*, **1939**, 1421.
- 17) S. Hagishita, K. Kuriyama, K. Shingu, M. Nakagawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **44**, 2177 (1971).
- 18) R. A. Barnes and G. R. Buckwalter, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3858 (1951).
- 19) R. F. Curtis and K. O. Lewis, *J. Chem. Soc.*, **1962**, 418.
- 20) A. J. M. Weber, W. G. B. Huysmans, W. J. Migs, W. M. M. J. Bovée, J. Swidt, and J. Vriend, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.*, **97**, 107 (1978).
- 21) Z. J. Kamiński, *Synthesis*, **1987**, 917.
- 22) 又賀昇、岡田正、増原宏、化学増刊、**24**, 101 (1979).
- 23) M. Plato, K. Möbius, M. E. Michel-Beyerle, M. Bixon, J. Jortner, *J. Am. Chem. Soc.*, **110**, 7279 (1988).
- 24) I. Yamazaki, N. Tamai, H. Kume, H. Tsuchiya and K. Oba, *Rev. Sci. Instr.*, **56**, 1187 (1985).
- 25) H. Miyasaka, H. Masuhara and N. Mataga, *Laser Chem.*, **1**, 357 (1983).
- 26) Y. Hirata and N. Mataga, *J. Phys. Chem.*, **95**, 1640 (1991).



## 9、謝辞

本研究を行うに際しまして、終始御指導御鞭撻をいただきました京都大学理学部、丸山和博教授に心より感謝申し上げます。

また、本研究を行うにあたり、常に御指導いただき、叱咤激励してくださいました京都大学理学部、大須賀篤弘助教授厚く感謝申し上げます。

ピコ秒時間分解過渡吸収スペクトルの測定に際しまして御指導いただきました、大阪大学基礎工学部、又賀昇教授、岡田正助教授、平田善則助手、朝日剛氏、大河内正也氏に厚くお礼申し上げます。

蛍光寿命の測定をしていただきました、北海道大学工学部、山崎巖教授、西村賢宣助手に厚くお礼申し上げます。

ナノ秒過渡吸収スペクトルの測定をしていただきました、京都大学工学部、山本雅英教授、土田亮助手に厚くお礼申し上げます。

酸化還元電位の測定に際しまして御指導いただきました、京都大学理学部、岡崎敏助手、大阪大学教養部、野崎浩一助手、京都大学理学部、野村聡氏に厚くお礼申し上げます。

軌道計算に際しまして御指導いただきました、神戸市外国語大学、長江裕芳教授に厚くお礼申し上げます。

質量分析装置を使わせていただきました、京都産業大学工学部、山科郁夫教授に厚くお礼申し上げます。

最後に、常に励まし議論していただきました、京都大学理学部、成田吉徳助教授、愛媛大学理学部、小野昇教授、京都大学理学部、民秋均助手、立川登助手、ならびに、現在、過去における、有機化学研究室と集合有機化学研究室的の皆様に深く感謝いたします。